



TITLE:

浮選における硫化鉱物の捕収および抑制に関する基礎的研究(
Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

若松, 貴英

CITATION:

若松, 貴英. 浮選における硫化鉱物の捕収および抑制に関する基礎的研究. 京都大学, 1964, 工学博士

ISSUE DATE:

1964-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/74831>

RIGHT:

浮選における硫化鉍物の捕収および
抑制に関する基礎的研究

昭和38年9月

若 松 貴 英

浮選における硫化鉍物の捕収および 抑制に関する基礎的研究

昭和 38 年 9 月

若 松 貴 英

目 次

第1章 結 論	1
第2章 電解質水溶液中における水銀の界面張力および電荷	7
2-1 結 言	7
2-2 試料および測定法	8
2-3 測定結果および考察	12
2-4 結 言	24
第3章 電解質溶液中の水銀ならびに硫化鉍物の電極電位	29
3-1 結 言	29
3-2 試料および測定方法	30
3-3 測定結果および考察	37
3-4 結 言	42
第4章 ザンセート水溶液中の水銀ならびに硫化鉍物の電極電位	45
4-1 結 言	45
4-2 試料および測定方法	46
4-3 測定結果および考察	50
4-4 結 言	64
第5章 水銀界面に対するザンセートの反応の熱力学的研究	67
5-1 結 言	67
5-2 ザンセート水銀生成の化学変化を利用した電池	67
5-3 電池の標準起電力と平衡定数	69
5-4 ザンセート水銀生成の自由エネルギー変化, ザンセート水銀 の解離定数	70
5-5 反 応 熱	78
5-6 水銀界面におけるザンセートの反応に関する考察	80
5-7 結 言	82
第6章 水銀ならびに硫化鉍物の浮遊性に対する pH の影響	85
6-1 結 言	85
6-2 試料および測定方法	86
6-3 実験結果および考察	87

6-4 結 言	104
第7章 鉱物と捕収剤または抑制剤との反応における自由エネルギーの 変化	109
7-1 結 言	109
7-2 水中に浸漬した硫化物の溶解度	109
7-3 鉱物界面に対するザンセートイオンならびに水酸イオンの親 和力	113
7-4 硫化鉱物に対するザンセートイオンの捕収および水酸イオン の抑制に関する考察	117
7-5 CaCO_3 および BaSO_4 に対するオレイン酸ソーダの捕収お よび水酸イオンの抑制作用に関する考察	121
7-6 結 言	130
第8章 結 論	133

第1章 結 論

浮遊選鉱法は鉱石中に含まれる有用鉱物を分離回収する方法の一つである。この方法は1860年に鉱物が水および油に対して湿潤する程度に差異があり、これが分離に有効であることが見出されて以来急速に発展し、初めは硫化鉱物に、後に非硫化鉱物の選鉱にも応用され、大部分の鉱石は浮遊選鉱により処理されるようになった。最近では、この方法が化学工業における原料精製過程にも取入られるに至っている。

この方法では、微粉碎された鉱石が水中において一定の濃度に保たれて懸濁し、この懸濁液に捕収剤、起泡剤、その他の浮選剤が添加され、さらに激しい機械的攪拌と同時に多量の気泡が懸濁液に送り込まれ、ある種の鉱物のみが気泡に付着して泡とともに上昇し、他の鉱物は気泡に付着せず、かくして気泡に付着する鉱物を回収する。このことから、浮遊選鉱においてあらわれる現象は鉱物の種類、溶液中に含まれるイオン、添加される試薬、あるいは液中に送り込まれる気泡の性質、機械的な条件などが関与するため極めて複雑である。したがって、従来よりこの浮選現象について興味を持った多くの研究者は特にこの現象を支配する基礎的な作用、すなわち浮選剤（特に捕収剤および抑制剤）の鉱物界面に対する作用の解明について、単純化された条件において研究を行なってきた。

初期には、鉱粒を一定量の試薬水溶液と反応させ、その後の水溶液中に含有するイオンの分析を綿密に定量的に行ない、反応前後のイオン濃度の増減から浮選剤と鉱物界面との反応を推論して行く方法がとられた。主として Taggart¹⁾および Gaudin²⁾らが行なったものである。Taggart はこの分析結果に基づき、捕収剤イオンにより硫化鉱物表面に難溶性の化合物が形成し、これが鉱物表面に疎水性を与えると推論した。

浮遊性と密接な関係をもつ鉱物表面の疎水性の尺度として接触角の測定が注目され、Wark³⁾ はみがいた鉱物表面の接触角を測定し、その結果多くの鉱物について各種の浮選条件のもとで、浮遊、非浮遊の条件を決定した。しかして Wark は捕収剤イオンは硫化鉱物表面にイオン吸着により結合するものと考えた。

Rabits⁴⁾ は捕収剤の作用は単に表面に生成する酸化生成物を洗いきり清浄な硫化物表面を露呈するだけのものではないかとの見解を述べた。しかしこの見解はその後余り顧みられていない。

Taggart⁵⁾ らは以後、方鉛鉱—ザンセート系について電導度測定からザンセート鉛の溶解度の測定を行ない、かつ気泡接着試験を併用し、ザンセート鉛が鉱物表面に被膜として形成され得ることを主張した。一方 Gaudin⁶⁾ は B.E.T.法による鉱物表面積測定とザンセートの消費量の測定から鉱物表面にザンセートイオンが吸着するモデルを提唱した。

化学反応説およびイオン吸着説のいずれにも反対し Cook と Last⁷⁾ は鉱物表面と溶液との反応系が電氣的に中性を保つためには、捕収剤あるいは抑制剤の中性分子が鉱物表面に吸着すると仮定した。

Wark の共同研究者の一人 Sutherland⁸⁾ は Cook らと同様に界面における電氣的中性を保つための反応を考慮し、イオン吸着の理論が成立することを述べている。

理論の進展と共に、実験技術の方では放射性トレーサーおよび電子回折の応用がなされるようになった。放射性トレーサーの利用は、化学分析に比して極めて稀薄な溶液の定量分析を可能にし、浮選の実際と同じような稀薄溶液において、溶液から鉱物に吸いとられる試薬量の決定がなされるようになった。この結果、鉱物は捕収剤分子が単分子膜で表面を覆うに要する量の数%で浮遊可能であることが明らかにされた⁹⁾。また電子回折法は主として萩原¹⁰⁾ によりなされたものであるが、鉱物表面に如何なる化合物が生ずるかを判定する直接的方法である。方鉛鉱—ザンセート系についての測定結果から、酸化の程度が着しい影響をもち、吸着説（イオン吸着、分子吸

着)は劈開面や軽微酸化面に適用され、酸化の進んだ面にはゼンセート鉛の生成が認められ、したがって吸着説および化学反応説にはそれぞれ適用範囲があり、一つの見解ですべてを包括しようとすることはできないとの推論を行なった。

最近、特に界面活性剤の研究が進み、捕収剤にも種々の進歩が生れ、浮遊送鉱に使用されるべき捕収剤の種類が多くなるにつれ、対象鉱物の種類も多くなり、したがって捕収剤の作用機構についてもこれらの系をも包含し得る統一見解が要求されるようになった。

非硫化鉱物の浮送において脂肪酸、スルホン酸、アミン類などが捕収剤として用いられるが、岩崎⁷⁾はこれらの試薬の酸化鉱物表面に対する作用について、鉱物の ϕ -電位を測定することにより鉱物の溶液中で有する電荷を算出し、鉱物と捕収剤イオンとの電氣的相互作用の結果から浮送現象が説明できることを報告した。

以上、従来まで提出された鉱物表面の疎水性および親水性被膜形成についての幾つかの機構、ならびにその見解の基礎を与えるために採用された研究技術の主なものを述べたが、浮送理論については一致した見解は得られていない現状である。

さて、浮遊送鉱に限らず固-液界面の反応が重要視されるものとしては、腐蝕、電解、リーチング、写真化学、触媒、化学分析などがあり、これらは化学の広範な分野を占めている。これらの分野において、特に金属を対象とした固-液界面反応については電気化学的手段による研究が多数に見受けられる。すなわち、電極電位、電気毛管曲線、電荷曲線、容量曲線、電流-電圧曲線、pH-電位曲線などの決定が行なわれ、その結果から金属と溶液とを含む系の界面反応あるいはイオン相互の反応についての新しい知見が与えられている。それは、電気化学的手段は固相を溶液中に浸漬した状態における測定が可能であること、電子の授受の行なわれる反応が極めて僅かの反応量においても鋭敏に捉え得ること、また極めて正確、精密に測定が可能なこと、さらに平衡電位は熱力学により基礎付けられ、反応前後の状態、反応の可能性、反応に影響を与える因子

などの検討に極めて有力な指示を与えるためである。

従来より、浮選現象について電気化学的に検討する事、特に鉱物と溶液との間の電極電位は重要な役割を果すのではないかと考えられてはいたが、¹²⁾ 実際に浮選現象の解明を意図して電極電位の測定を行なった例は極めて僅かであり¹³⁾¹⁴⁾、またその結果は浮選現象の解明に寄与するまでには至っていない。この主な原因は、 α 1に実際に電極電位を測定し得る鉱種は極めて僅かであること、 α 2には鉱物は不純物、酸化などにより表面状態が変化し易いこと、 α 3には、鉱物に基づく電位の解析が困難なことによるものと考えられる。

したがって、本研究では鉱物の代りに金属、特に界面反応の研究に種々の長所を有する水銀を使用して、まず金属に対する浮選剤の反応を電気化学的に検討し、その結果から実際の天然鉱物に対する浮選剤の反応を考察し、浮遊選鉱の原理を明らかにすることを試みた。

参 考 文 献

- 1) A.F. Taggart, G.R.M. del Giudice, O.A. Ziehl; Trans. Am. Inst. Min. & Met. Engs., 112, p. 348 (1934)
- 2) A.M. Gaudin, F. Dewey, W.E. Duncan, R.A. Johnson, O.F. Tangel; Trans. Am. Inst. Min. & Met. Engs., 112, p. 319 (1934)
- 3) I.W. Wark, A.B. Cox; Trans. Am. Inst. Min. & Met. Engs., 112, p. 189 (1934)
- 4) S.F. Rabitz, R.R. Porter; Am. Inst. Min. & Met. Engs., Tech. Pub., 513 (1933)
- 5) A.F. Taggart, M.D. Hassialis; Am. Inst. Min. & Met. Engs., Tech. Pub., 2078 (1946)
- 6) A.M. Gaudin, G.S. Preller, Am. Inst. Min. & Met. Engs., Tech. Pub., 2002 (1946)

- 7) M.A. Cook, A.W. Last, J. Phys. Chem., 56, p 637 (1952)
- 8) K.L. Sutherland; J Phys. Chem., 63, p 1717 (1959)
- 9) A.M. Gaudin, P.L. de Bruyn, O. Mellgren, Min. Eng., 8, p 65 (1956)
- 10) H. Hagihara, J. Phys. Chem., 56, p 610 (1952)
- 11) 岩崎 巖; 日本鉱業会誌, 77 卷, 879 号 (昭和 36 年 9 月)
p 639
- 12) W. Petersen: "Schwimmaufbereitung", Leipzig, S 129 (1936)
- 13) C. Bruchhold; Metall u Erz, 25, 610 (1928)
- 14) 城 温三, 日本鉱業会誌, 66 卷, 247 号 (昭和 25 年 8 月)
p 372

第2章 電解質水溶液中における水銀の界面張力および電荷

2-1 結 言

浮選法では鉱粒を気泡に付着させ、浮揚せしめることが必要である。鉱粒が気泡に付着し浮遊した基本的な状態は次の図(a)に示す状態であり、鉱粒を浮遊せしめる上向の力は浮力と界面張力に基づく力 $\gamma_{AL} S \sin \theta$ である。

ここに S は固-液-気三相界面線の長さ、 γ_{AL} は気-液界面張力、 θ は接触角である。実際の浮遊選鉱において対象としている鉱粒については、桃崎⁹⁾が明確にしているように、上向の力は界面張力に基づく力が支配的である。したがって浮遊選鉱は鉱粒の θ を調節して分離する回収法であると云える。

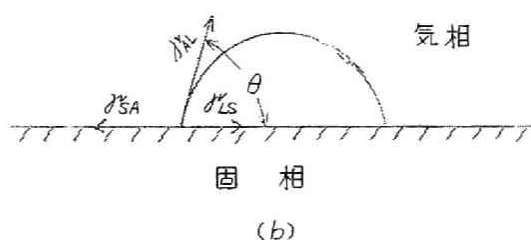
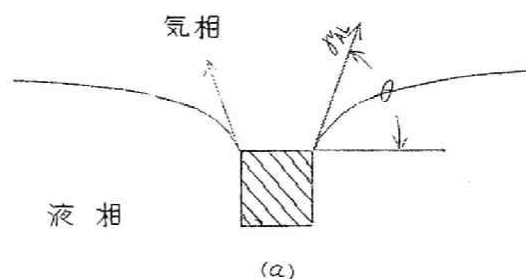


図 2-1 界面張力と接触角

水中で鉱物表面に気泡が付着した状態、すなわち次の図(b)に示されている

状態においては Young の式 $\gamma_{SA} - \gamma_{LS} - \gamma_{AL} \cos \theta = 0$ が成立する。Young の式から明らかなように鉱粒の水に対する接触角は気-液-固三相間の界面エネルギーにより支配されている。すなわち、接触角は、気-液界面張力、固-気界面張力および液-固界面張力の平衡により形成され、その各々の界面張力の変化に伴い変化する。

しかるに、従来より気-液界面張力はしばしば測定され、気-液界面の現象はかなり解明されているが、固相を一つの相とする界面の界面張力の測定は困難であるため、固-液界面張力の「ぬれ」におよぼす影響に関してはほとんど知られていない。

固相を含む界面張力の測定は、固体の表面が著しく不均一であること、また非常に汚染され易く、得られた結果も再現性に乏しいことから、ほとんど行なわれていない。Sutherland²⁾, de Bruyn³⁾らはこのような難点を克服する一つ的手段として精製が容易でかつ界面張力の測定も可能な水銀を使用して行なう実験の必要性について述べている。

以上の観点から、着者は固体表面の「ぬれ」に及ぼす固-液界面張力の影響を求める目的で、第一段階として水銀を使用し水銀-無機電解質溶液系について、まず水銀-溶液界面の界面張力および水銀の溶液に対する接触角とを測定し、その結果から水銀の溶液に対する「ぬれ」について水銀-溶液界面における界面張力の影響を検討した。さらに従来多くの研究が行なわれ、しかも未だ論議の余地を残している電荷状態と「ぬれ」(接触角)との関係を追求した。

2-2 試料および測定法

実験の試料に供した水銀は次のような操作で精製した。すなわち水銀中に不純物として含まれる卑金属合金成分を充分酸化し除去するために水流ポンプを用いて空気を水銀中に長時間通じた。これにより表面に浮いた酸化物は小さい孔をあけた濾紙を通過させて残渣としてわけた。つぎにこの不純物を除いた水銀を稀硝酸液中に数回落下させ、さらに貴金属成分を除去するために減圧蒸溜を行ない実験の試料に供した。

界面張力の測定には古くから種々の方法が採用されている。水銀-電解質水溶液系の水銀の界面張力の測定は Lenkewitz⁴⁾, Goebel⁵⁾, Meyer⁶⁾, Glidden⁷⁾, Zeiliger⁸⁾らにより行なわれている。Lenkewitz

および Zeiliger は水銀を毛細管から滴下させるに必要な圧力により界面張力を測定する方法を採用し、Goebel および Meyer は水銀液滴の形状からその曲率を測定し、界面張力を測定している。また Lippmann⁽⁹⁾, Butler⁽¹⁰⁾, Frumkin⁽¹¹⁾, Gouy⁽¹²⁾, Hansen⁽¹³⁾, Grahame⁽¹⁴⁾, Adam⁽¹⁵⁾らは毛管電位曲線を求める場合には溶液に対する水銀の界面張力を、滴下する水銀の重量を測定する滴下液滴重量法または毛細管中の固定点まで水銀のメニスカスを持ち来たすに要する水銀圧を読む方法により測定している。後者の水銀圧を読む方法は測定を簡単迅速に行なうことが可能である。しかし毛細管が汚染し易く特に有機試薬を用いる場合は測定に困難をともなう。これに対して滴下液滴重量法は界面が絶えず更新され汚染による誤差が少なく、もっとも精度の高いものと考えられる。

本研究においては滴下液滴重量法を採用した。界面張力を γ 、毛細管の半径を r 、1 滴当りの重量を m とすれば管の周囲に沿って鉛直上方に働く表面張力 $2\pi r\gamma$ と重力とが釣り合うとして次式が成立する。

$$\begin{aligned} mg(1 - \rho/\rho_{Hg}) &= 2\pi r\gamma \\ \gamma &= mg(1 - \rho/\rho_{Hg})/2\pi r \end{aligned} \quad (2-1)$$

ここに ρ は溶液の密度、 ρ_{Hg} は水銀の密度である。一般には、実際に落下する液滴の重量はこの式で与えられる m の値よりも、滴の一部が管端に残るために少ない。管端に残留する割合は液体の種類、管の大小、あるいは滴の生成速度などによって異なる。したがって実際には補正式が必要である。Harkins と Brown⁽⁶⁾ は水の表面張力の液滴重量法による測定の際に

$$mg = 2\pi r\gamma f(r/V^{1/3}) \quad (2-2)$$

という釣合を考え $f(r/V^{1/3})$ の補正因子を入れ、実験的に $r/V^{1/3}$ に対する f の値を求めている。ここに V は液滴の容積である。

(2-1) 式において

$$\gamma = mg(1 - \rho/\rho_{Hg}) / Kr \quad (2-3)$$

ここに $K = 2\pi f(r/D^{1/3})$ なる補正因子を含んだ定数である。K は同一管を用いた場合、液体の種類には無関係の定数である。したがって、水銀と液体との界面張力既知の液体を使用しこのKの値を求めれば、水銀と他の液体との界面張力測定の際に使用することが出来る。

本研究においては水銀と温度 20°C における蒸留水との界面における界面張力を $375 \text{ dyne/cm}^{(7)}$ としKを求め、蒸留水に対する水銀の界面張力を基準にして電解質溶液と水銀との界面張力を測定した。なお界面張力の測定において水銀を滴下させる圧（水銀柱の高さ）は水銀滴の滴下する時間に影響を与える。しかし水銀1滴当りの重さにはほとんど影響を与えない。本研究に使用した毛細管について測定の一例を示すと表2-1表のようであり、以後の測定は滴下間隔が3～5 secになるように圧をかけて行なった。

第 2 — 1 表

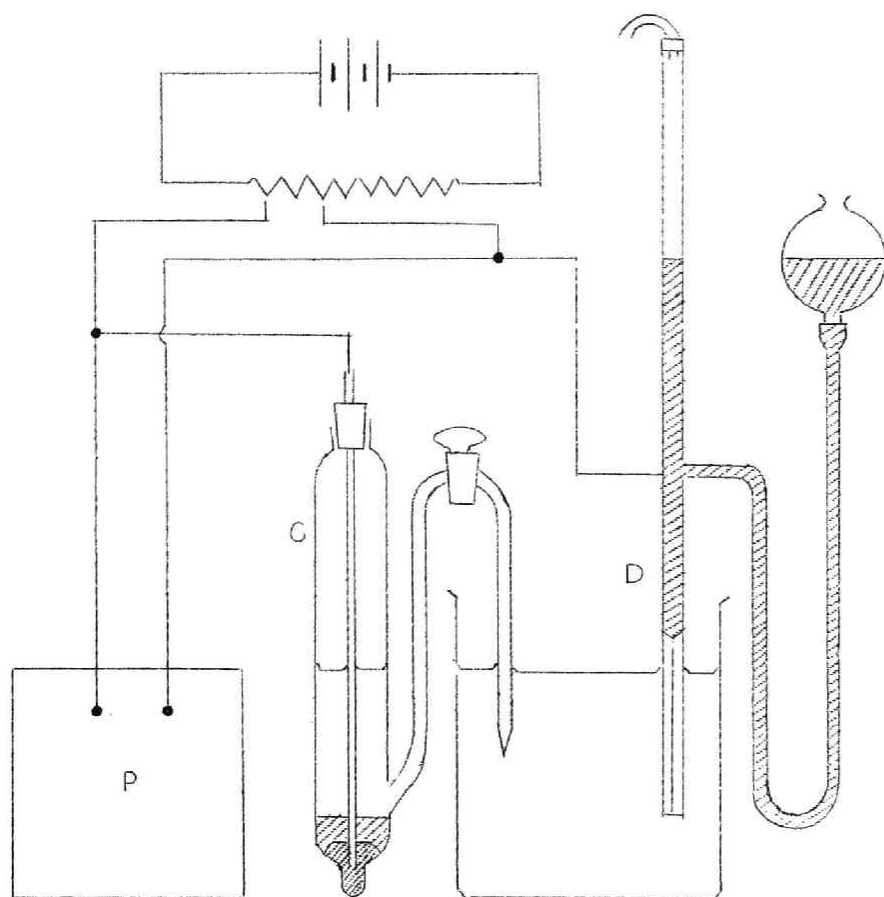
蒸 留 水 の 場 合							
圧 力 (Hgcm)	23.5	34.3	44.5	55.5	65.5	75.5	84.5
滴下間隔 (sec)	11.3	7.84	6.01	4.83	4.10	3.59	3.13
20滴の重量(g)	0.1778	0.1773	0.1774	0.1782	0.1781	0.1775	0.1780
1滴当り重量(g)	8.89×10^{-3}	8.87×10^{-3}	8.87×10^{-3}	8.91×10^{-3}	8.91×10^{-3}	8.88×10^{-3}	8.90×10^{-3}

0.1NHCl 溶液の場合							
圧 力 (Hgcm)	23.5	33.8	46.5	56.5	66.5	76.5	84.5
滴下間隔 (sec)	9.13	6.17	4.48	3.66	3.15	2.75	2.48
20滴の重量(g)	0.1415	0.1416	0.1415	0.1423	0.1422	0.1418	0.1404
1滴当り重量(g)	7.08×10^{-3}	7.08×10^{-3}	7.08×10^{-3}	7.12×10^{-3}	7.11×10^{-3}	7.09×10^{-3}	7.02×10^{-3}

接觸角の測定には $10 \times 20 \times 28 \text{ mm}$ のガラス製直方体セルを使用し、水銀および溶液をセル内に入れガラス製の細管（内部の直径

2.5 mm) により気泡を付着させて測定した。角度測定には遊動顕微鏡を用い、付属の十字線を自由に回転出来るようにし、その回転した角度が直ちに分度器上に示されるように特別に工夫して使用した。

界面張力と印加電圧との関係を示す毛管電位曲線は、オースス図に示すような装置を使用して求めた。印加電圧と界面張力との関係は界面張力の測定に用いる毛細管をそのまま電極とし、カロメル電極をその対極として0～2 Vまでの電圧を印加して求めた。



P: 電位差計 C: 飽和カロメル電極 D: 水銀滴下電極

第2-2図 毛管電位曲線測定装置

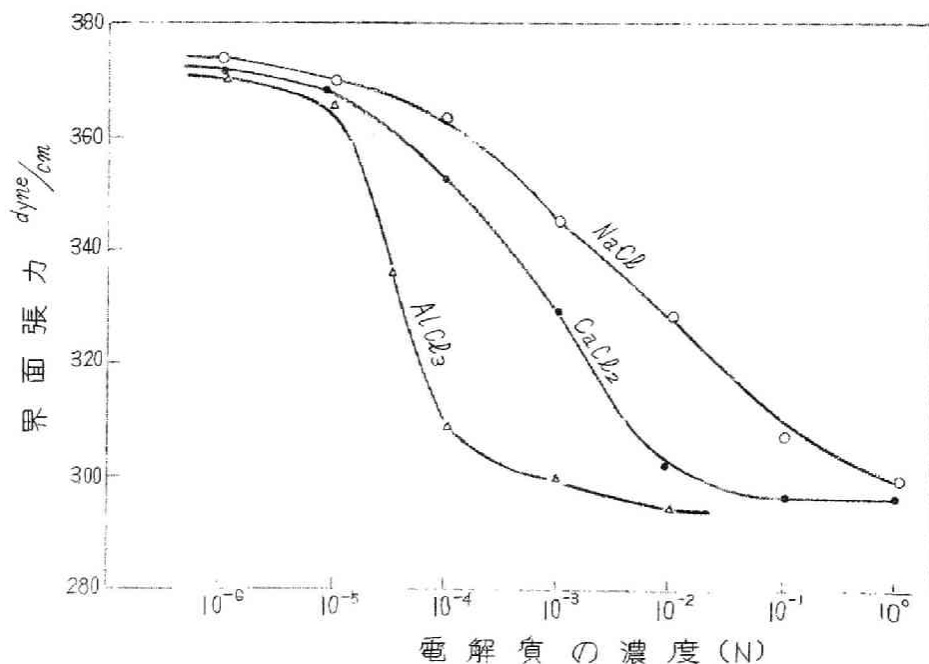
なお使用した蒸留水は電導度 $10^{-6} \text{ mho, cm}^{-1}$ の純水であり、かつ電解質はすべて試薬特級であり、電解質の濃度はすべて標準化学分析法にて決定した。

2-3 測定結果および考察

1) 電解質の濃度による界面張力の変化

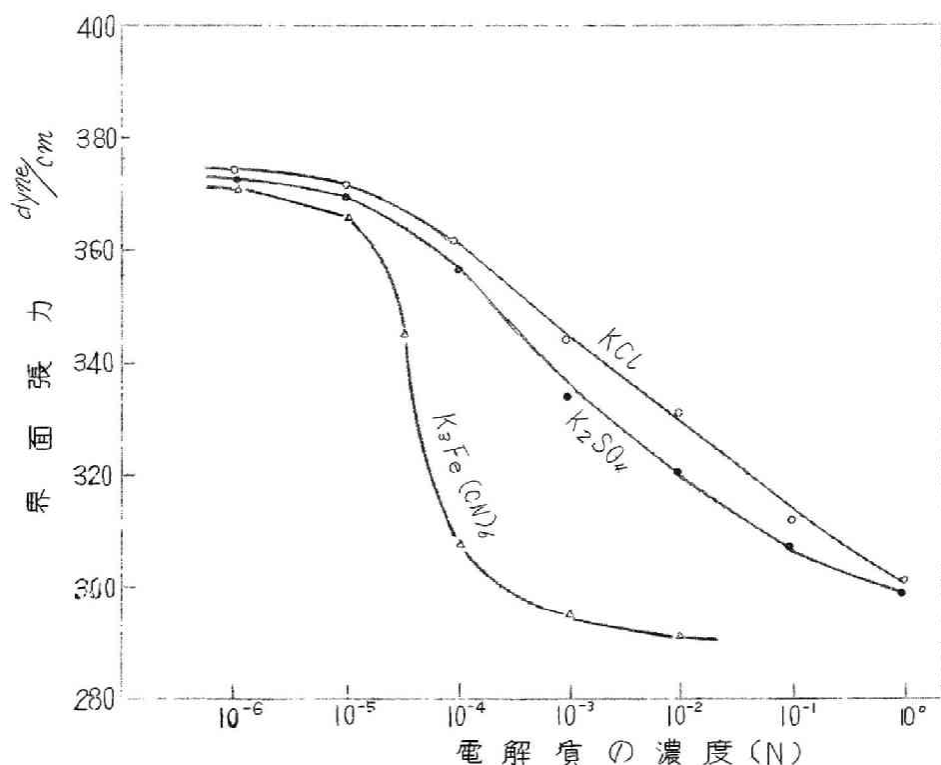
水銀—電解質溶液系の溶液に対する水銀の界面張力に関する従来の測定結果は大部分の電解質について、その溶液の濃度の増加とともに水銀—溶液界面の界面張力が低下することを示している。しかし、3の電解質については、界面張力が増加するという報告もある。

オスモメーター法による NaCl , CaCl_2 , AlCl_3 の電解質溶液について、水銀—電解質溶液界面の界面張力と溶液濃度との関係を求めた結果を示したものである。



オスモメーター法による NaCl , CaCl_2 および AlCl_3 の電解質を用いた場合の水銀—電解質溶液界面の界面張力と電解質の濃度との関係

オスー4図は同様に KCl , K_2SO_4 , $K_3Fe(CN)_6$ について、水銀—溶液界面の界面張力と溶液濃度との関係を示したものである。オスー3図およびオスー4図から水銀—溶液界面の界面張力は、測定に使用した電解質については電解質の添加により著しく低下し、界面張力の低下の程度はイオンのモル数および価数に影響を受けることが認められる。



オスー4図 KCl , K_2SO_4 および $K_3Fe(CN)_6$ の電解質を用いた場合の水銀—溶液界面の界面張力と電解質の濃度との関係

Gibbs は二相の界面における溶質の濃度変化による界面張力の変化を次式で与えている。

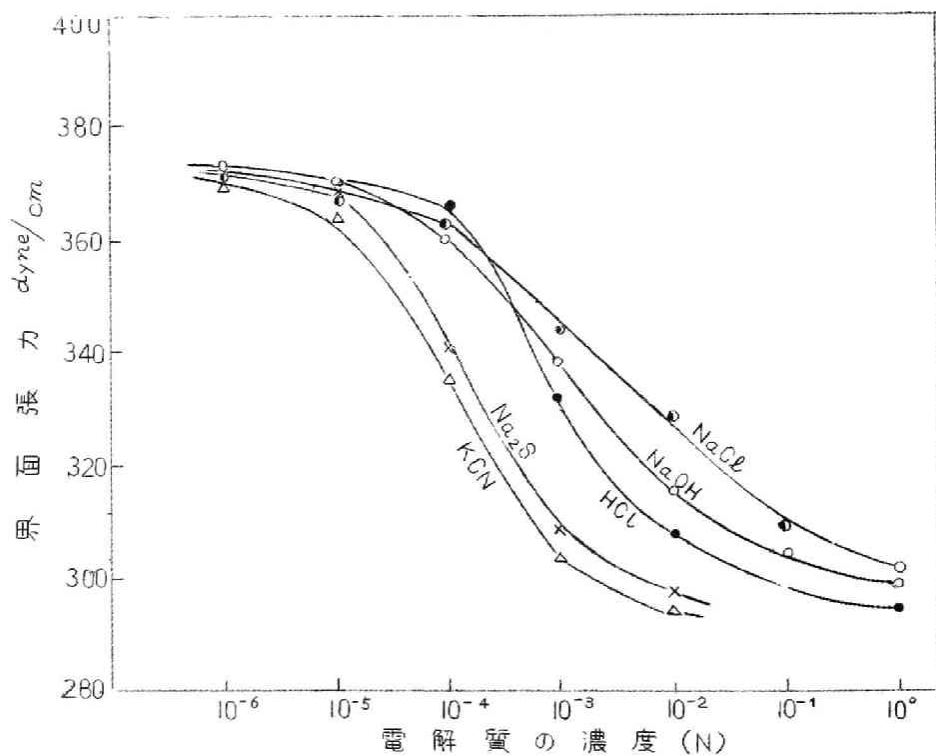
$$d\gamma = -\sum \Gamma_i d\mu_i \quad (2-4)$$

ここに Γ_i は i なるイオンの界面における吸着量、 μ_i は i なる

化学種の化学ポテンシャル, γ は界面張力をあらわす。この式は Gibbs が熱力学的に導いたものである。溶液が 1 種類の溶媒と 1 種類の溶質とから成る場合には

$$\Gamma = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu}\right)_{P,T} = -\frac{a}{RT}\left(\frac{\partial \gamma}{\partial a}\right)_{P,T} \quad (2-5)$$

が得られ, $\Gamma > 0$ の正吸着では溶質の活量 a の界面における増加に応じて界面張力は減少する。オスモート図, オスモート図およびオスモート図に示されているように, 測定の結果は電解質の添加により水銀-溶液界面の界面張力は常に低下することを示している。このことから測定に使用した電解質イオンは水銀-溶液界面に正吸着をするものと考えられる。



第 2-5 図 各種の電解質を用いた場合の水銀-溶液界面の界面張力と電解質の濃度との関係

2) 電解質溶液に対する水銀の接觸角と界面張力

酸として HCl , アルカリとして NaOH , 中性塩として NaCl および浮遊選鉱において抑制剤としてよく使用されている Na_2S , KCN の各種水溶液についての濃度による水銀-溶液界面の界面張力の変化はカス-5図のようである。

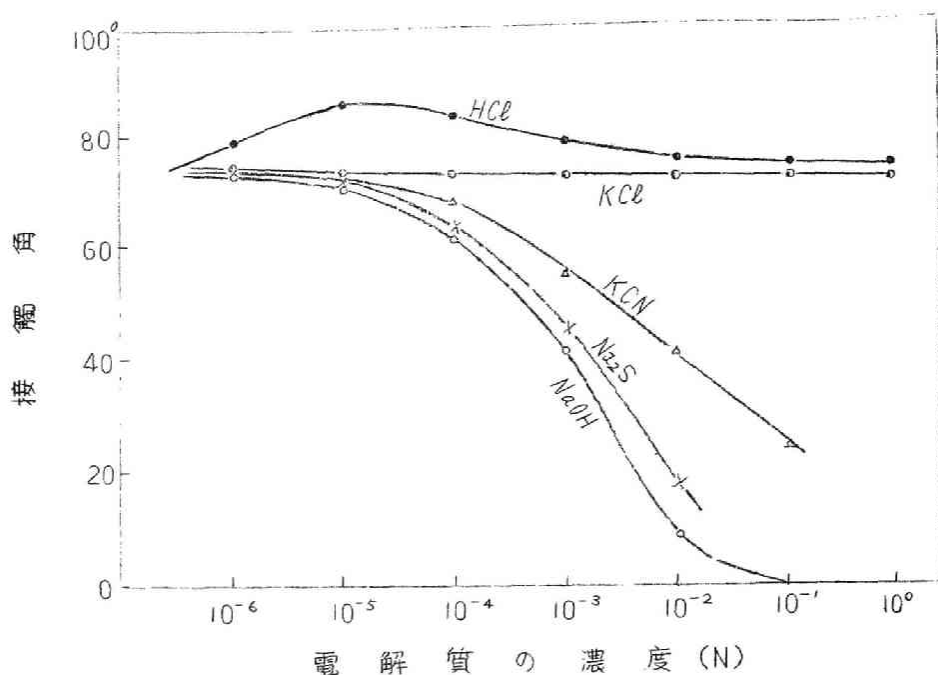
つぎにカス-5図に示した電解質溶液について、水銀の水溶液に対する接觸角を測定した。一般に水銀の接觸角は水銀表面の汚染の程度により著しく変化する。さらに *Kabanov* と *Frumkin*⁽⁸⁾ らの測定に示されているように「あわ」の大きさによっても著しく変化し、 $0 \sim 100^\circ$ にわたることが示されている。*Salamy* と *Nixon*⁽⁹⁾ らのザンセートに対するシアン化物の抑制作用の研究においてなされた測定結果は、蒸留水中では表面活性物質の混入をできる限り避け、また電気化学的に充分精製を行なった水銀表面においては接觸角は $40^\circ \sim 60^\circ$ であることを示している。先に述べた方法により測定した著者の結果は蒸留水中で接觸角は約 75° を示し、少量の酸が添加されると接觸角が 90° 近くにまで増加する傾向が認められた。

測定の結果はカス-6図に示すようである。

カス-4図およびカス-5図の結果に示されているように、電解質水溶液の濃度変化に伴ない水銀-溶液界面の界面張力は著しく変化する。しかし接觸角は界面張力の変化と相関的に必ずしも変化するとはなく、電解質の種類によって変化の程度が異なっている。電解質の濃度の変化により水銀上の接觸角を顕著に変化させる電解質は実験の範囲では NaOH および浮遊選鉱において抑制剤として用いられている Na_2S , KCN などである。

固体-液体-気体の3相界線においては *Young* の式が成立する。

$$\gamma_{SL} - \gamma_{SA} + \gamma_{LA} \cos \theta = 0 \quad (2-6)$$



第 2-6 図 各種電解質溶液中の水銀に対する接触角の変化

ここに γ_{SL} , γ_{SA} および γ_{LA} はそれぞれ固-液, 固-気, および液-気界面の界面張力をあらわし, θ は接触角をあらわす。ここに以前向井教授²⁰⁾ が示したごとく, 界面不活性電解質溶液においては電解質の濃度変化による液-気界面張力 γ_{LA} の著しい変化は認められない。したがって今 γ_{LA} および γ_{SA} を溶液の濃度変化に対して不変と考えれば (2-6) 式から

$$d\gamma_{SL} - \gamma_{LA} \sin \theta d\theta = 0$$

$$d\theta/d\gamma_{SL} = 1/\gamma_{LA} \sin \theta \quad (2-7)$$

が得られる。(2-7) 式は γ_{SL} の微小変化に対する θ の変化の割合が $\sin \theta$ により大きく左右されることを示している。すなわち θ が 0 に近い時は θ の変化により $d\theta/d\gamma_{SL}$ の値は大きく変化する。いいかえれば γ_{SL} の微小の変化に対する接触角 θ の変化は大になる。逆に θ が 90° に近い場合は γ_{SL} の変化が θ の変化に及

ぼす影響は少ない。

以上のことから、固-液界面の界面張力 σ_{SL} の変化が固体の「ぬれ」すなわち接触角の変化に及ぼす影響の程度は接触角の大きさの程度によって異なるといえる。

さて本研究の測定結果によれば、図 5 および図 6 に示されているように、NaCl, KCl の水溶液に対する水銀の接触角は水銀-溶液の界面張力の著しい変化にもかかわらずほとんど変化しない。この事は θ が約 75° 程度における変化で、(2-7) 式で示されているように、水銀-溶液界面の界面張力の変化は水銀の「ぬれ」すなわち θ の変化に大なる影響を示さないためであると考えられる。

しかしながら電解質の種類が異なり、NaOH, KCN または Na_2S 水溶液の場合は、図 5 および図 6 に示されているように水銀-溶液界面の界面張力の変化に対応して水銀の接触角も著しく変化することが示されている。このことは、水銀-溶液界面の界面張力の変化が直接接触角の変化に影響を与えるというよりはむしろ、これら電解質のイオンが水銀の界面に対して NaCl, KCl などの電解質イオンとは異なった挙動をすることを示すものであると考えられる。

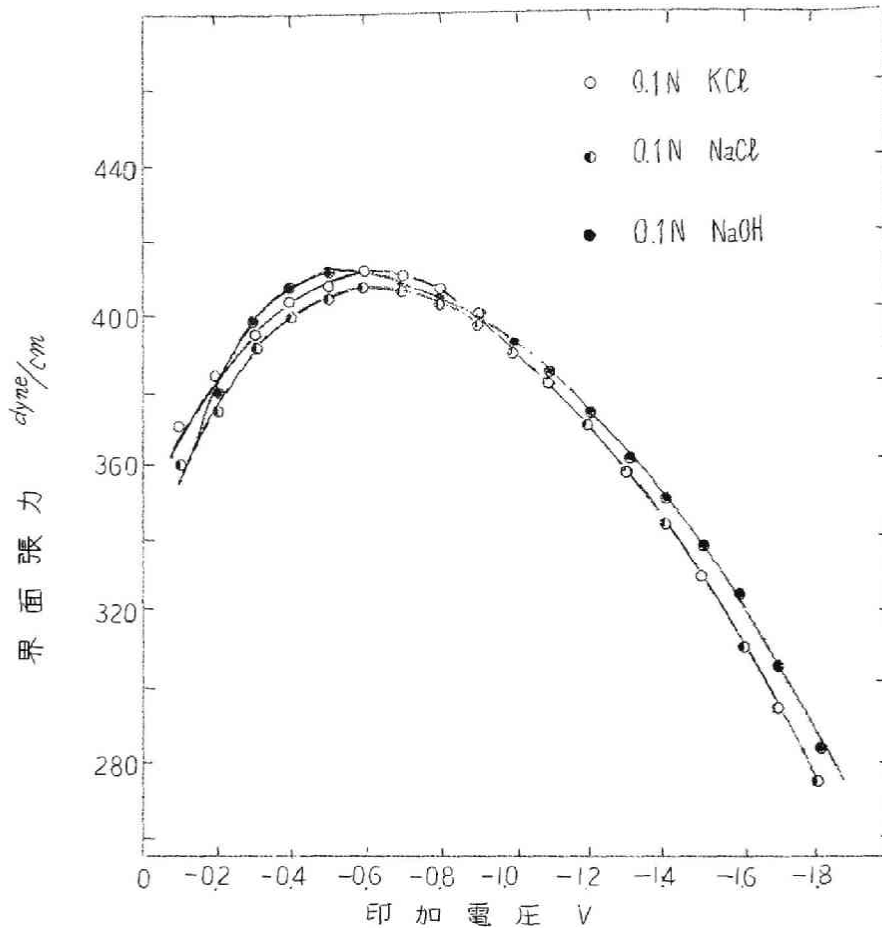
3) 水銀の電荷と「ぬれ」(接触角)

水銀-電解質溶液系における水銀の電荷と接触角との関係を求めた。

KCl, NaCl および NaOH の 0.1 N 水溶液に対する毛管電位曲線を求めた結果は図 7 のようである。図 7 に示されているように、印加電圧を変化させると界面張力は二次曲線的な変化をする。

毛管電位曲線については Lippmann²¹⁾, Grahame²²⁾, Parsons と Devanathan²³⁾ らにより理論的表示の研究が行なわれている。

Grahame は Gibbs の吸着式を応用して溶液側に組成の変化がない場合は Helmholtz-Lippmann の式が成立することを証明している。すなわち毛管電位曲線が得られておれば、Helmholtz-



オ 2-7 図 KCl, NaCl, NaOH の 0.1N 溶液を用いた場合
の毛管電位曲線

Lippmann の式から電荷を求めることが出来る。

$$-\frac{\partial \gamma}{\partial V} = \frac{\partial Q}{\partial A} = q \quad (2-8)$$

ここに γ は界面張力, V は印加電圧, Q は電気量, A は界面の表面積, q は電荷密度をあらわす。この式より求められる q は, 界面にコンデンサーのごとき電気二重層が形成されている場合の電荷密度である。

オ 2-7 図の各曲線から水銀の界面電荷を求めるとオ 2-8 図に示すようである。オ 2-8 図から, 印加電圧に対する水銀の電荷は

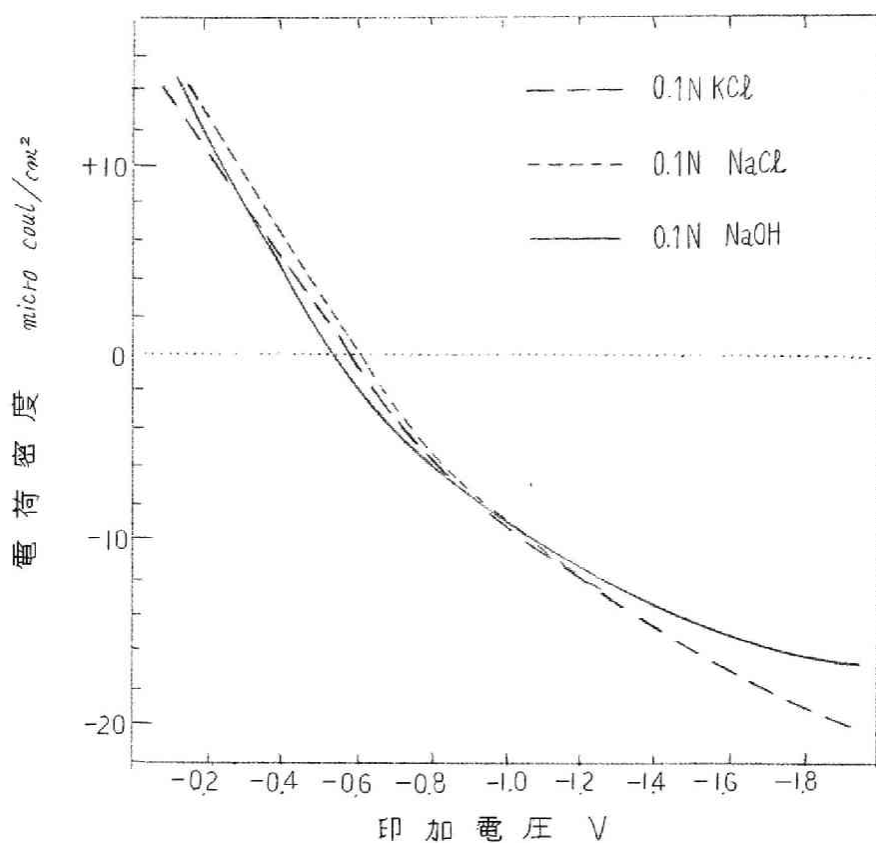
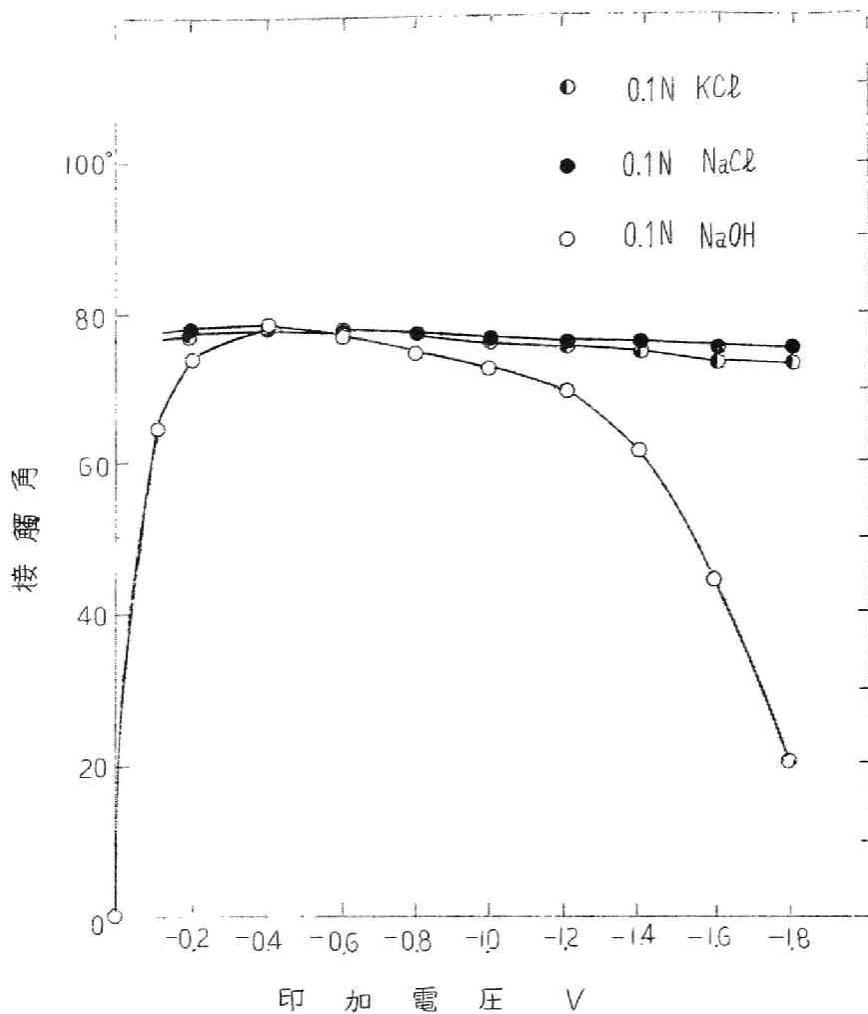


図 2-8 KCl, NaCl, NaOH の 0.1 N 溶液における水銀—溶液界面の電荷密度

KCl, NaCl および NaOH 溶液中ではほぼ同じ傾向で変化することが認められる。

一方、これらの電解質溶液中における水銀の印加電圧の変化に対する接触角の変化を測定した結果は図 2-9 のようである。



※2-9図 KCl, NaCl, NaOHの0.1N溶液における水銀に対する接触角の変化

※2-9図の結果から KCl, NaCl 水溶液において水銀の接触角は印加電圧の変化にかかわらずほとんど変化しない。しかし NaOH溶液においては著しく変化することが認められる。

つぎに NaOH溶液について濃度を変化させた場合の毛管電位曲線を求めた結果は※2-10図に示すようである。

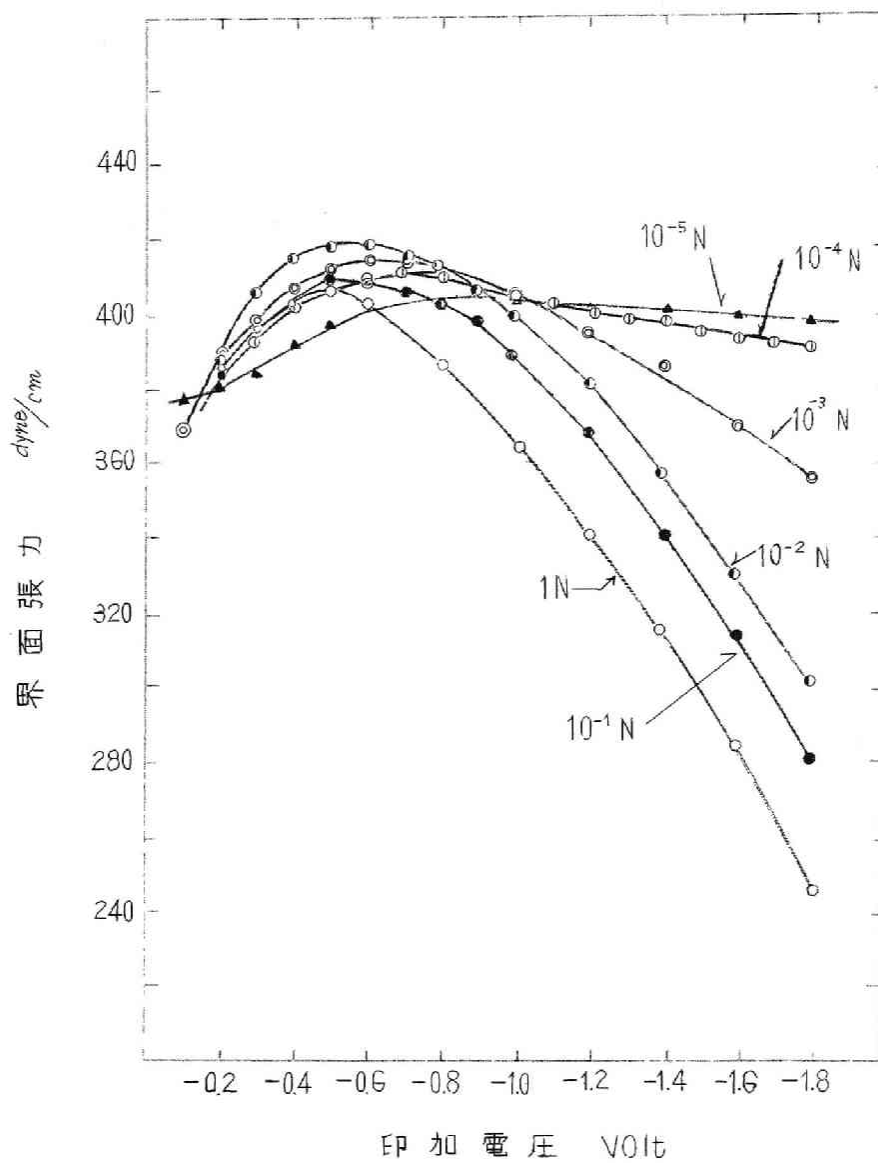
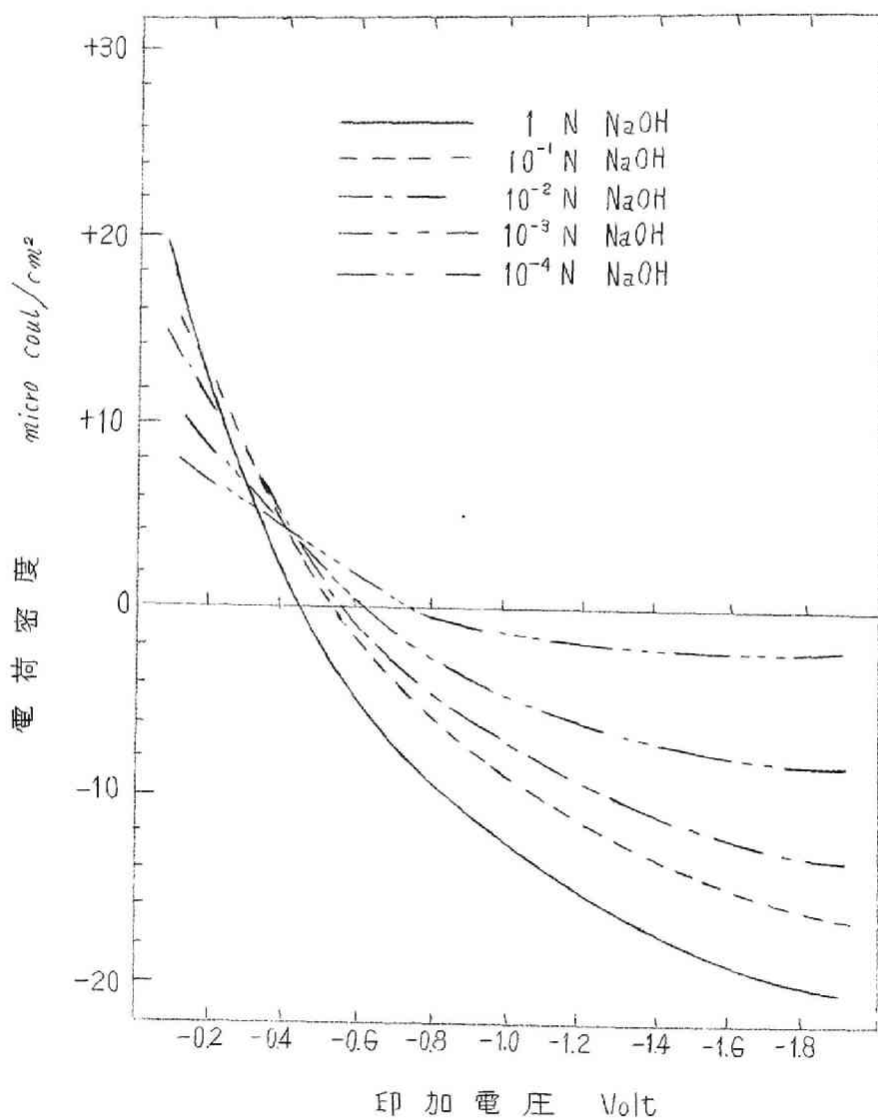


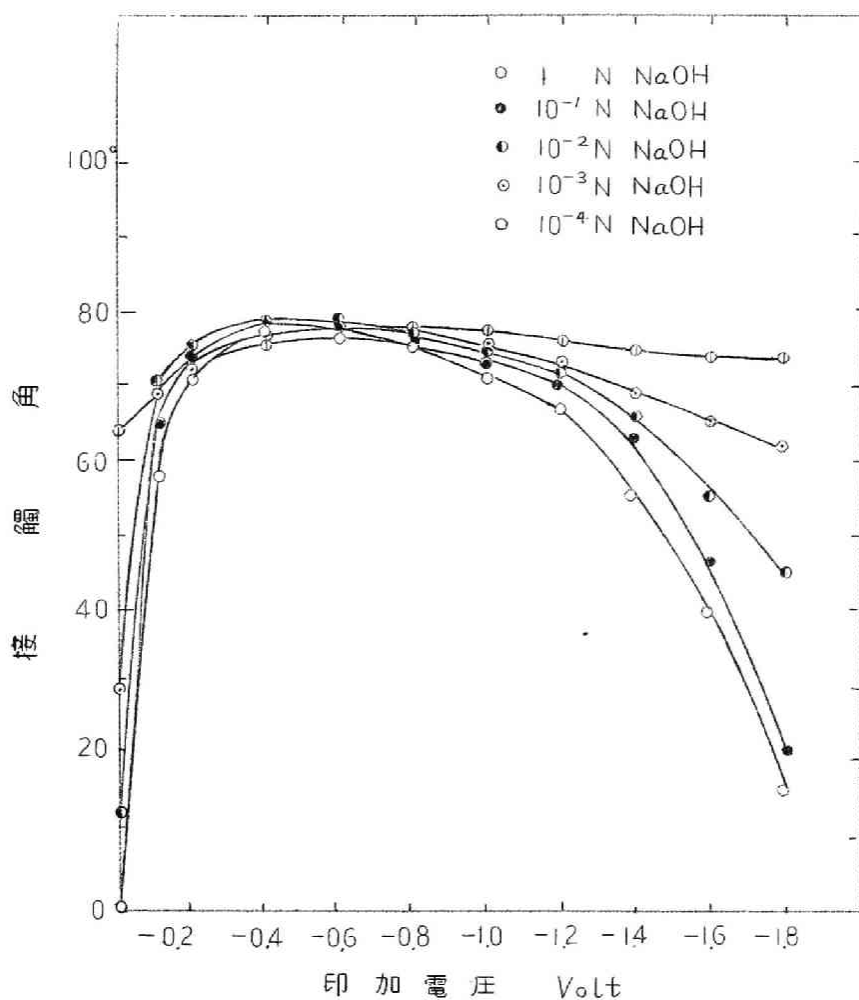
図 2-10 NaOH の濃度変化による毛管電位曲線

カスー 10 図の結果から、水銀の電荷を求めればカスー 11 図に示す結果が得られる。

一方、NaOH 溶液の濃度変化による水銀の接触角の変化はカスー 12 図に示すようである。



カ 2 - 11 図 NaOH 溶液の濃度変化による水銀 - 溶液界面の電荷密度の変化



第2-12図 NaOH溶液の濃度変化および印加電圧の変化による水銀に対する接触角の変化

オ2-9図およびオ2-12図より明らかなように、NaOH水溶液の場合には水銀の電荷が零と考えられる付近で接触角はほぼ最大値を示している。この結果は Bruns²⁴⁾ が石墨について INKCl溶液における接触角を水素気泡により測定し、接触角と電荷との関係を求め、最大の接触角が得られる時の電荷は零電荷の時であること、また Kabanov²⁵⁾ が水銀上に電解的に水素ガスを発生せしめ接触角と印加電圧との関係を求めているが、零電荷付近で接触角

は最大となり約 100° を示す結果を得ていることと一致するものである。しかし KCl あるいは $NaCl$ 水溶液の場合は水銀の電荷の着しい変化にかかわらず接触角の着しい変化は認められない。すなわちこの零電荷において接触角が最大となるという Bruns あるいは Kabanow らの研究の結果は、本研究においては $NaOH$ 水溶液を用いた場合に認められ、 $NaCl$, KCl 水溶液を用いた場合には認められない。以上の結果は水銀の界面が元来疎水性であるため接触角の値が大きく、電荷の変化による接触角の変化が明瞭にあらわれ難いことにも原因すると考えられるが、電荷そのものが「ぬれ」に大きな影響を与えるというよりはむしろ吸着するイオンの種類が支配的に作用するもののように思われる。もしイオンが水銀表面に吸着して水銀表面を疎水性にあるいは親水性に変化する場合は、吸着により水銀の電荷は変化すると同時に接触角も変化するのであろうし、またイオンの吸着が水銀表面の疎水性化あるいは親水性化に対して影響を示さない場合は、それらのイオンの濃度変化にしたがい水銀表面の電荷は変化するにもかかわらず接触角には着しい変化を与えないと考えられるからである。したがって鉱物表面に吸着して鉱物の電荷を変化せしめ得るイオンが、鉱物の表面を疎水性にまたは親水性に変え得る種の場合は、鉱物の電荷は当然鉱物の浮遊性に相關するものであると推察される。

2-4 結 言

水銀—無機電解質溶液系について、水銀—溶液界面における界面張力と接触角および水銀の電荷と接触角との関係を求め、つぎの結果を得た。

(i) $NaCl$, $CaCl_2$, $AlCl_3$, KCl , K_2SO_4 , $K_3Fe(CN)_6$, HCl , $NaOH$, Na_2S および KCN の電解質溶液はその濃度の増加とともに水銀—溶液界面の界面張力を低下せしめ、界面張力低下の程度はイオンのモル数および価数と関係がある。

(ii) $NaCl$, KCl 水溶液においては、溶液濃度の変化による水銀

一溶液界面の界面張力の変化に応じて水銀の接觸角の着しい変化は認められない。しかし、浮遊選鉱においてとくに着しい影響をあたえる NaOH , Na_2S および KCN の水溶液においては水銀—溶液界面の界面張力の変化に応じて水銀の接觸角も着しく変化する。すなわち同程度の界面張力低下をきたすイオンでも、接觸角に変化を与える程度には着しい差異がある。したがって界面張力の変化と接觸角との間には必ずしも相関性が認められない。

(iii) Young の式を検討した結果

$$d\theta/d\gamma_{SL} = 1/\gamma_{LA} \sin \theta$$

を誘導した。この式から γ_{SL} の変化が θ の変化に及ぼす影響は θ が零に近い時に着しく、水銀—溶液界面におけるように θ の値が大きい場合は γ_{SL} の変化は θ の変化に及ぼす影響は少ないことを考察した。

(iv) NaOH 水溶液においては水銀の電荷の変化に応じて接觸角は着しく変化する。しかし NaCl , KCl 水溶液中では水銀の電荷の着しい変化にかかわらず接觸角の変化は認められない。したがって水銀の電荷と接觸角との間には必ずしも相関性は認められない。

以上の結果から水銀表面の電荷はイオンの吸着により変化するが水銀の接觸角の変化はイオンの種類により異なるものであることを考察した。

参 考 文 献

- 1) 桃崎順二郎. 日本鉱業会誌, 70巻, 796号(昭和29年10月) 467頁
- 2) K. L. Sutherland, I. W. Wark *Principles of Flotation*, Melbourne, p. 35 (1955).
- 3) P. L. de Bruyn, J. Th. G. Overbeek, R. Schmann. *Mining Engineering*, 6, p. 519 (1954)
- 4) Lenkewitz' Diss., Münster (1904)
- 5) Goebel. Diss., Freiburg (1913)
- 6) Meyer. *Wied. Anr. d. Physik*, 56, p. 680 (1895)
- 7) K. E. Glidden. *J. Am. Chem. Soc.*, 57, p. 236 (1935)
- 8) D. O. Zeilliger. *Kolloid Z.*, 16 p. 439 (1954)
- 9) G. Lippmann. *Ann. chim. et phys.*, 5, p. 494 (1875)
- 10) J. A. V. Butler. *Proc. Roy. Soc.*, 122 A, p. 393 (1929)
- 11) A. Frumkin, A. Gorodetzskaya, B. Kabanov, N. Nekrasov. *Physik. Z. Sowjetunion*, 5, p. 418 (1934)
- 12) G. Gouy. *Ann. chim. et phys.*, 8, p. 291 (1906)
- 13) L. A. Hansen, J. W. Williams. *J. Phys. Chem.*, 39, p. 439 (1935)
- 14) D. C. Grahame. *Chem. Rev.*, 41, p. 441 (1947)
- 15) N. K. Adam. *The Physics and Chemistry of Surface*, Oxford, p. 313 (1938)
- 16) W. D. Harkins, F. E. Brown. *J. Am. Chem. Soc.*, 41, p. 499 (1919)
- 17) D. C. Henry, J. Jackson. *Nature*, 142, p. 616 (1938)
W. D. Harkins, E. H. Grafton. *J. Am. Chem. Soc.*, 42, p. 2534 (1920)
- 18) B. Kabanov, A. Frumkin. *Z. Physik. Chem.*, 165, p. 433, (1933)
- 19) S. G. Salamy, J. C. Nixon. *Recent Development in Mineral*

Dressing, London, p.503(1953)

20) 向井 滋・日本鉱業会誌, 68 卷, 769 号, 313 頁, 昭和
27 年

21) G. Lippmann: Ann. chim. et phys., 5, p.494(1875)

22) D. C. Grahame, R.B. Whitney J. Am. Chem. Soc., 64, p.1548
(1942)

23) R. Parsons, M.A.V. Devanathan Trans. Faraday Soc., 49,
p. 404 (1953)

24) P. Chugunov, B. Bruns: Acta Physicochim U.R.S.S., 18, p. 351
(1943)

25) B. Kabanov, A. Frumkin, A. Gorodetskaya, N. Nekrasov:
Physik. Z. Sowjetunion, 1, p. 255(1932)

第3章 電解質溶液中の水銀ならびに 硫化鉍物の電極電位

3-1 緒 言

KCN, NaOHあるいは Na_2S などの電解質は浮遊送鉍においては抑制剤として良く知られた試薬である。これらの抑制剤の作用機構は従来より種々論じられて来た。例えば Gates と Jacobsen¹⁾ はシアン化物は常に鉍物表面に顕微鏡で認めうる程度の変化を生ずると述べ、Gaudin²⁾ らはクロム酸塩の方鉛鉍に対する抑制作用は不溶解性のクロム酸鉛の生成に基づくものであるとの見解を述べている。さらに親水性を与える表面被膜の形成に対して、Taggart, del Guidice および Ziehl³⁾ は化学反応により説明しようとし、

Sutherland⁴⁾ はイオン吸着説で説明を試み、Cook および Last⁵⁾ は中性分子吸着説を唱えてそれぞれ異なった見解を表明している。以上のように、浮遊送鉍に使用される主として無機電解質の抑制剤の反応機構に関しては未だ充分には明らかにされていない。このように、研究者間に見解が異なっている原因としては、尤もに鉍物の表面が速やかに酸化し表面に変化の起り易いこと、尤もに鉍物の挙動を支配する主要な反応が極めて僅かの反応量であるため、現在の研究技術および方法が反応の機構を充分に論じ検討を可能とするまでに至っていないことによるものと考えられる。

着者は尤も章においては、固相としての鉍物を使用する代りに水銀を使用し、水銀-電解質溶液系における水銀の接觸角に対する界面張力の影響ならびに電荷の影響を検討し、鉍物の浮遊性に対する固-液界面の物理化学的性質の意義、さらに固-液界面反応に主要な役割を果す因子について検討した。電解質イオンの添加により固-液界面張力は顕著に変化するが、「ぬれ」とは必ずしも相関的関

係は認められず、電解質イオンの種類により「ぬれ」に対する影響は著しく異なることを確かめ、その結果、浮遊性を支配する「ぬれ」（接觸角）に影響を与える因子は固-液界面張力あるいは電荷そのものであるというよりは、むしろ吸着（あるいは反応）する電解質イオンの種類が重要で、固-液界面張力あるいは電荷は必ずしも親水性あるいは疎水性を支配する因子であるとは断定できないことを明らかにした。

一般に化学反応においては反応の可能性（親和力）、反応後の状態、さらに反応を支配する因子などについての究明には熱力学的研究を必要とする。しかして熱力学により基礎付けられた電気化学的研究は極めて僅かな反応量に対しても鋭敏な結果を示し、分析化学、腐蝕、電解などの化学の領域において盛んに利用されている。

本章においては、次章において明らかにされた「ぬれ」に影響を与える電解質イオンの鉍物界面に対する反応機構を究明するために、前章におけると同様に精製容易であり、かつ界面現象の研究にしばしば使用されている水銀を使用し、同時に天然の硫化鉍物を併用して水銀-電解質溶液系ならびに硫化鉍物-電解質溶液系の電極電位を測定し電気化学的に固-液反応を検討し、さらに接觸角などを測定することより浮遊性との関係を明らかにした。

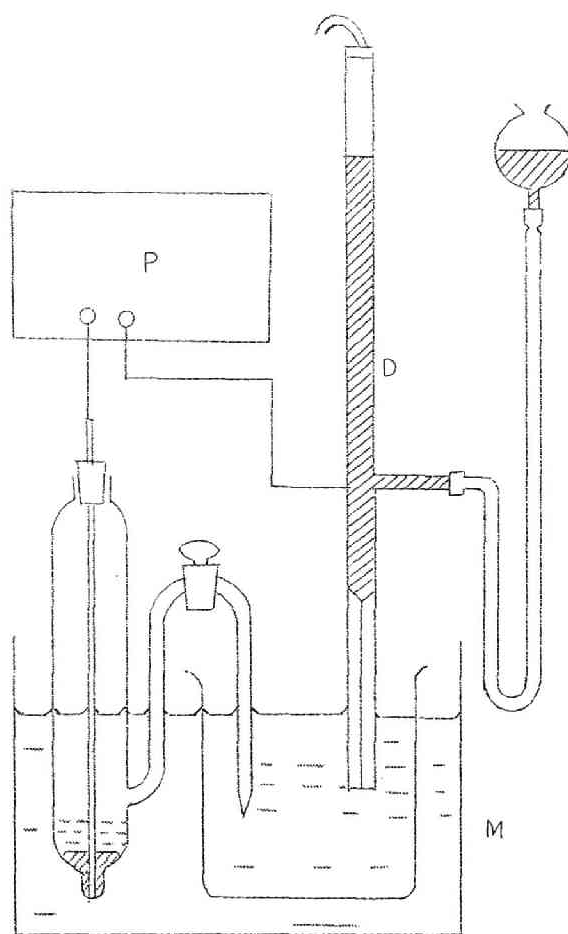
3-2 試料および測定方法

試料として用いた水銀は前章と同様の処理、すなわち空気を長時間通ずることにより卑金属合金成分を充分酸化して濾紙を用いて除去し、さらに稀硝酸処理を数回行った後、減圧蒸溜を繰り返して精製したものである。

鉍物試料としては柵原鉍山産の黄鉄鉍および神岡鉍山産の方鉛鉍を選定した。これらの鉍物は大割された鉍石片より割目の少ないものを選びこれをおよそ $15\text{mm} \times 6\text{mm} \times 3.5\text{mm}$ 程度の直方体に成型する。つぎにカーボランダムを用いてガラス板上で良く研磨し表面を滑らかに仕上げ、最後に純水で良く洗滌し真空乾燥を行なった。

真空乾燥は実験直前まで行なった。鉍石と導線との接続部に当る部分は接觸抵抗を少なくするために鉍石試片の上部約5 mmの部分に金蒸着を施こした。

電極電位の測定はヤ3-1図およびヤ3-2図に示すように、水銀の場合は水銀滴下電極と飽和カロメル電極とを組み合わせ、硫化



第3-1図 電極電位測定装置図

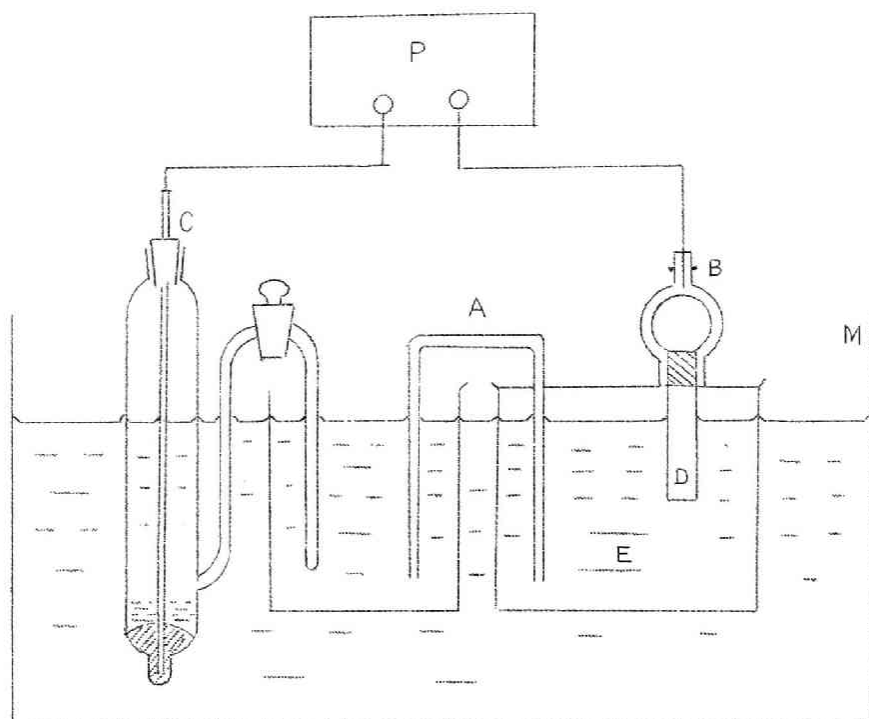
D 水銀滴下電極

C : 飽和甘汞電極

P : 電位差計

M : 恒温槽

鉍物の場合は硫化鉍物試片を一つの電極とし他方の電極には飽和カロメル電極を用いて、両極間の電位差は堀場製作所製真空管電位計および横河製P-1型ポテンシヨメーターを使用して測定した。



第3-2図 硫化鉍物の電極電位測定装置図

- | | |
|-----------|------------|
| A: 寒 天 橋 | B: 鉍石試片保持器 |
| C: 飽和甘汞電極 | D: 鉍石試片 |
| E: 試験溶液 | M: 恒温槽 |
| P: 電位差計 | |

水銀の接觸角の測定は前章で示した方法と同じようにして測定した。電極電位および接觸角は恒温 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ において測定した。

水銀滴下電極では水銀柱の高さによって滴下間隔は異なるが、本実験に使用した毛細管では滴下間隔を蒸溜水中では $1.8 \sim 3 \text{ sec}$ に

変化させることができる。滴下間隔による電極電位測定の一例を示せば次3-1表のようである。滴下電極の電位は滴の形成および落下に伴って電位がある僅かの振巾をもって電位計にあらわれるが、次3-1表の電位の値はその上限および下限の値の平均値を示したものである。

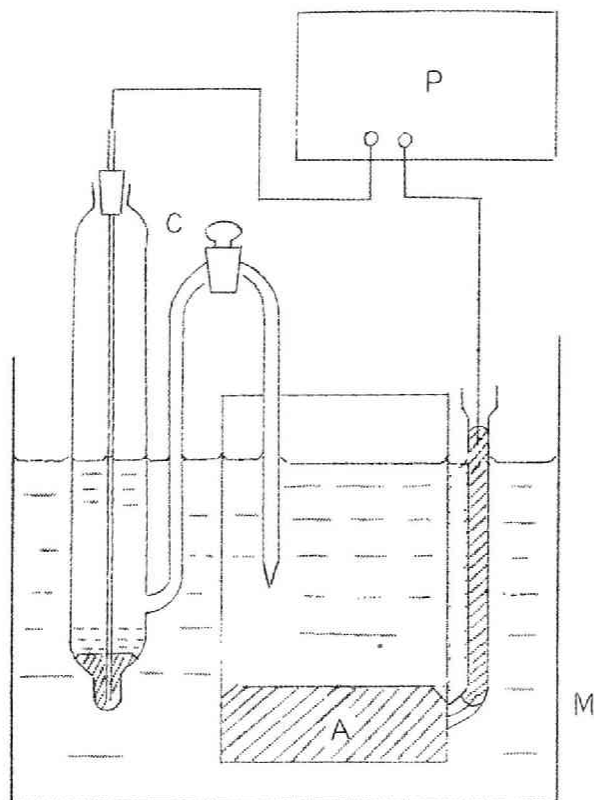
第 3 - 1 表

$pH = 12$ $t = 25^{\circ}C$ ポタシウムエチルザンセート = 50 $\text{mg}/\%$ $t = 25^{\circ}C$

水銀柱 cm	滴下間隔 Sec	電 位 mV	水銀柱 cm	滴下間隔 Sec	電 位 mV
1.8	13.5	-115	2.0	9.6	-290
3.2	7.2	-117	3.2	5.8	-295
4.2	5.5	-118	4.3	4.3	-295
5.2	4.4	-115	5.3	3.6	-295
6.2	3.8	-120	6.3	2.9	-295
7.2	3.3	-118	7.3	2.6	-295

電極電位は飽和カロメル電極に対する電位

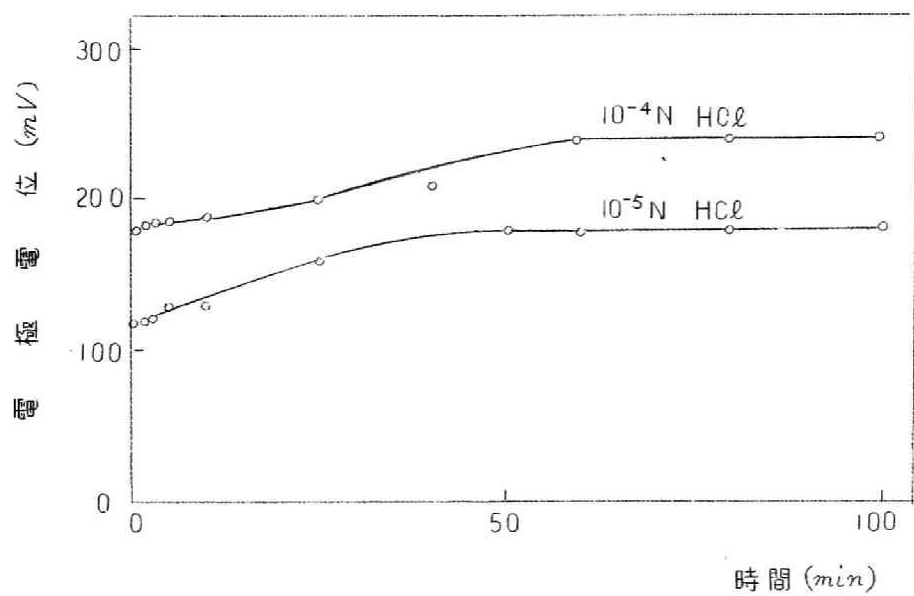
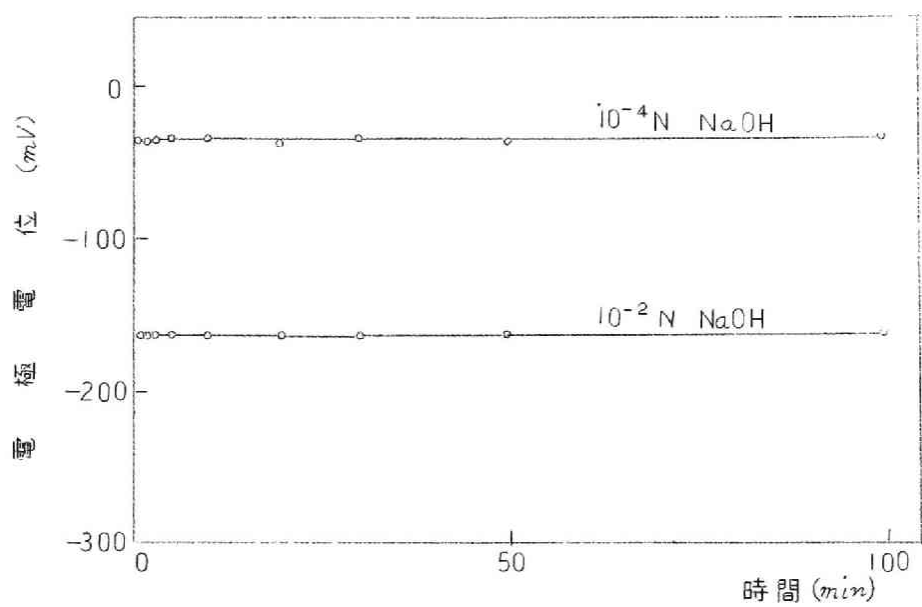
なお、このように水銀滴下電極を用いて電極電位を測定する場合は、滴はある間隔で落下し界面が更新するから溶液と水銀の接する時間はごく僅かである。したがってこの僅かの時間で示す電極電位が平衡値に達しているか否かを前もって確かめておくことが必要である。このために水銀の電極電位の時間的变化を次3-3図に示すような装置を用いて測定した。その結果の一列を次3-4図に示す。検討結果より pH 値が酸性の値を示す場合以外は水銀の電極電位はきわめて短時間で平衡状態に達することが認められた。本研究においてはきはめて短時間で平衡値に達する場合について測定を行なった。次3-1表に示されているように、滴下間隔はほとんど電極電位に影響を与えないから、以後の測定は5sec前後の滴下間隔で行なった。



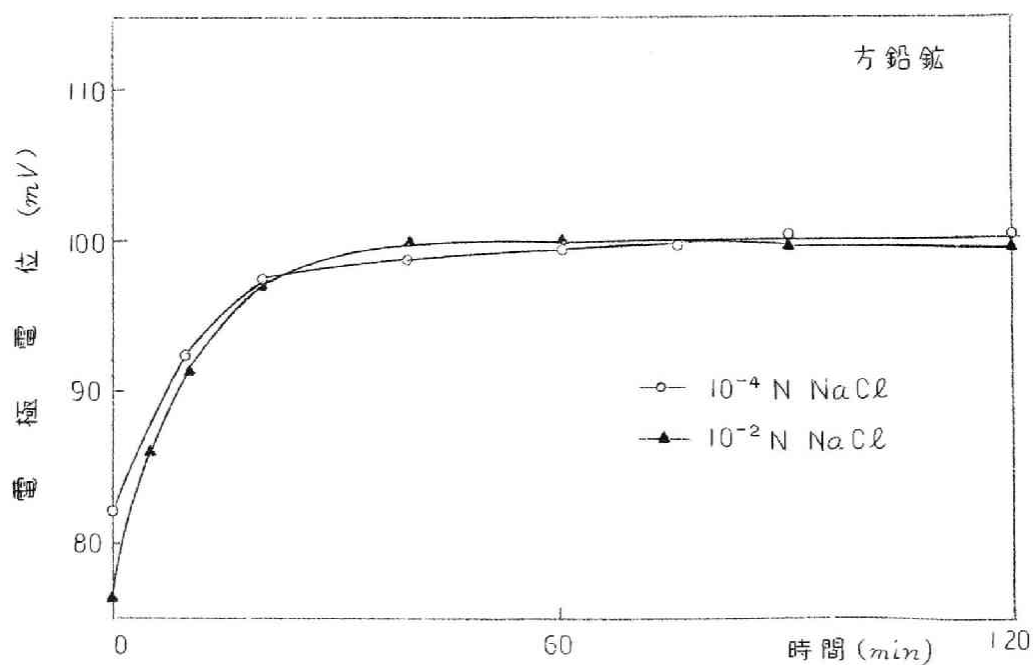
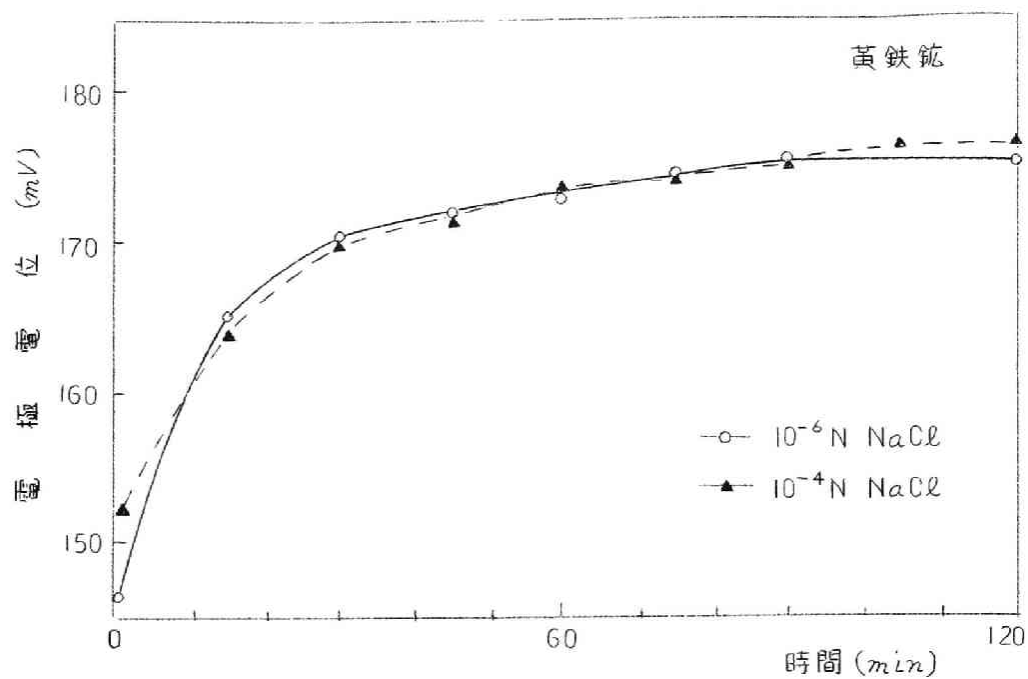
第 3-3 図 水銀の電極電位を時間的に測定する装置

A : 水 銀 P : 電位差計
C : 飽和甘汞電極 M : 恒温槽

硫化鉍物の電極電位を測定するとき、試験片を水溶液中に浸してから時間的に電位の変化することが認められる。電位の時間的変化の一例を示せば第 3-5 図に示すようである。一般に時間と共に電極電位は上昇あるいは下降するが、ある時間経過すると一定値になる傾向を示す。平衡値に達する時間は系によって幾分か異なっているが、約 1 時間半〜2 時間位の経過時間後には電位の変化はほとんど認められない。一定値になった値をもって電極電位の測定値とした。



第 3 - 4 図 水銀の電極電位の時間的变化



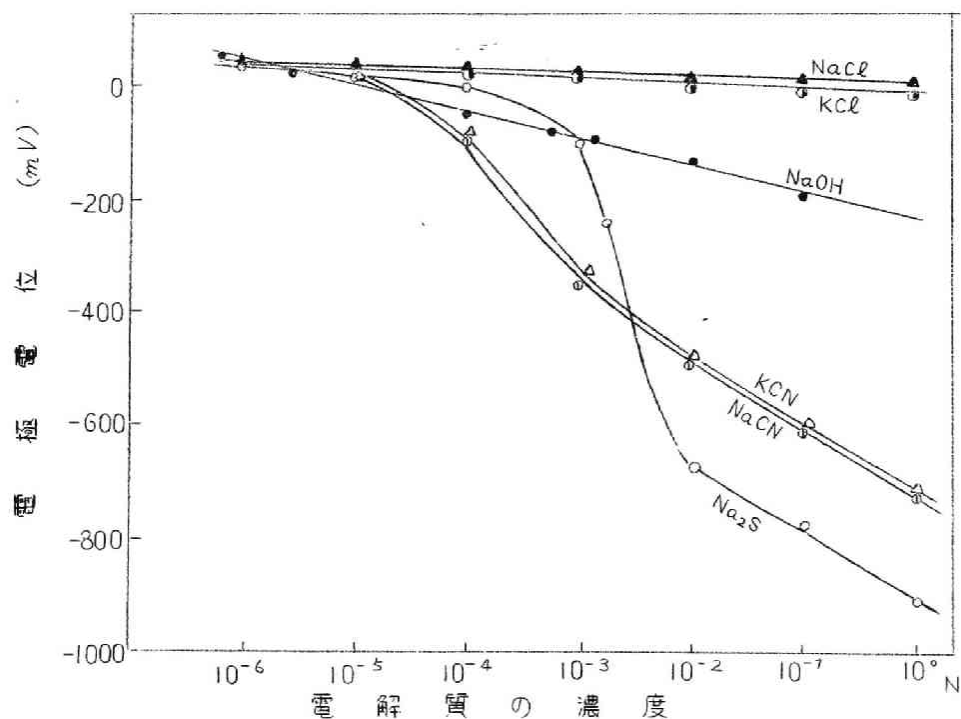
第 3-5 図 硫化鉱物の電極電位の時間的变化

なお使用した蒸留水は電導度 $10^{-6} \text{ mho} \cdot \text{cm}^{-1}$ の純水であり、かつ電解質はすべて試薬特級である。カロメル電極は KCl 飽和カロメル電極であり、とくにことわらない限り電極電位の測定値は飽和カロメル電極に対する値である。また試験溶液は N_2 ガスにより溶存酸素が除去されている。

3-3 測定結果および考察

1) 水銀について

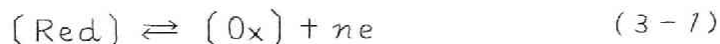
NaCl , KCl , NaOH , Na_2S , NaCN , KCN などの電解質水溶液の濃度を変化して水銀の電極電位を測定した。測定の結果は図 3-6 図に示すようである。図 3-6 図に示されているように NaCl または KCl の水溶液においては濃度変化による水銀の電極電位の変化はきわめて僅少である。一方 Na_2S , KCN または NaCN の水溶液においては濃度変化に伴う水銀の電極電位の変化はきわめて大きい。さらに NaOH 溶液においてもかなりの濃度変化による水銀



第 3-6 図 各種電解質の濃度と水銀の電極電位

の電極電位の変化が認められる。

このように測定された水銀の電極電位を水銀—溶液界面において電子の授受が行なわれる酸化還元電位であると仮定すれば



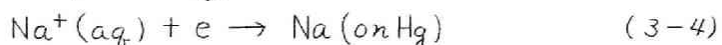
(3-1) 式の反応が考えられる。ここに $[\text{Red}]$ は還元型の物質の濃度、 $[\text{Ox}]$ は酸化型の物質の濃度、 n は反応に関与する電子 e の数をあらわす。

上記の反応における酸化還元電位は、

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (3-2)$$

(3-2) 式であらわされ、ここに E° は各系に固有の単極標準電位である。 R は気体定数、 T は絶対温度、 F はファラデー定数である。

水銀と NaCl 水溶液が接触して界面に電子の授受が行われると仮定した場合、水銀界面において考えられる反応は、



などである。また水銀と他の電解質溶液が接触した場合についても同様に幾つかの反応が考えられる。

これらの反応について (3-2) 式を適用すれば、平衡濃度を求めることができる。 NaCl 、 KCl 、 NaOH 、 NaCN および Na_2S の 1N 溶液において、考えられる反応に対する平衡濃度を計算した結果は表 3-2 表のようである。ここに C は濃度、 N は理想溶液として計算したモル分率、 p は分圧である。

表 3-2 表に示されている各反応系の平衡濃度を比較すれば、 KCl 、 NaCl の電解質溶液の平衡濃度はいずれも極めて小である。これに対し NaCN あるいは Na_2S の電解質溶液においては著しく大

第 3 — 2 表

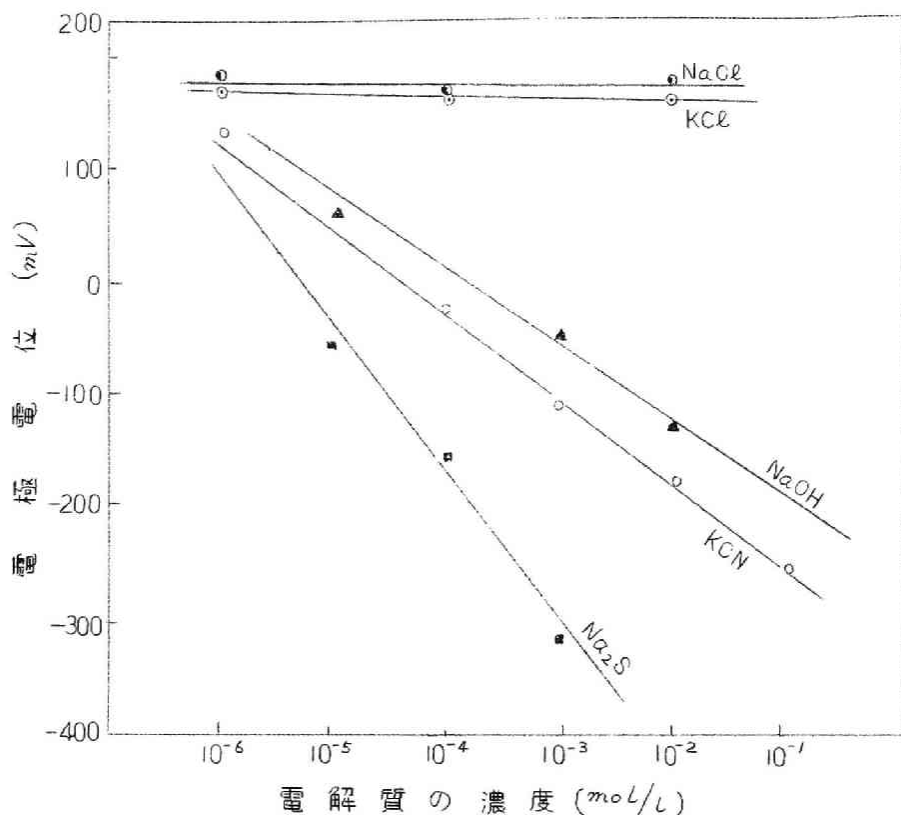
電 池	反 応 系	平 衡 濃 度	電 池	反 応 系	平 衡 濃 度
$\text{Hg} \text{(N)} \text{NaCl} \text{S.C.E.}$	$2\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2^{++} + 2\text{e}$	$\text{CHg}_2^{++} \cong 10^{-35} \text{mol/l}$	$\text{Hg} \text{(N)} \text{NaOH} \text{S.C.E.}$	$2\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2^{++} + 2\text{e}$	$\text{CHg}_2^{++} \cong 10^{-27} \text{mol/l}$
	$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e} \rightarrow \text{Na}_{(\text{on Hg})}$	$\text{NNa} \cong 10^{-42} \text{mol/l}$		$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e} \rightarrow \text{Na}_{(\text{on Hg})}$	$\text{NNa} \cong 10^{-46} \text{mol/l}$
	$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}$	$\text{P}_{\text{Cl}_2} \cong 10^{-54} \text{atm}$	$\text{Hg} \text{(N)} \text{NaCN} \text{S.C.E.}$	$2\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2^{++} + 2\text{e}$	$\text{CHg}_2^{++} \cong 10^{-12} \text{mol/l}$
	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$	$\text{PH}_2 \cong 3.7 \times 10^{-7} \text{atm}$		$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e} \rightarrow \text{Na}_{(\text{on Hg})}$	$\text{NNa} \cong 10^{-53} \text{mol/l}$
$\text{Hg} \text{(N)} \text{KCl} \text{S.C.E.}$	$2\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2^{++} + 2\text{e}$	$\text{CHg}_2^{++} \cong 10^{-34} \text{mol/l}$	$\text{Hg} \text{(N)} \text{Na}_2\text{S} \text{S.C.E.}$	$2\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2^{++} + 2\text{e}$	$\text{CHg}_2^{++} \cong 10^{-43} \text{mol/l}$
	$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e} \rightarrow \text{K}_{(\text{on Hg})}$	$\text{NK} \cong 10^{-46} \text{mol/l}$		$\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S} + 2\text{e}$	$\text{NS} \cong 10^{-37} \text{mol/l}$
	$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}$	$\text{P}_{\text{Cl}_2} \cong 10^{-53} \text{atm}$		$\text{Na}(\text{aq}) + \text{e} \rightarrow \text{Na}_{(\text{on Hg})}$	$\text{NNa} \cong 10^{-68} \text{mol/l}$
	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$	$\text{PH}_2 \cong 5.4 \times 10^{-8} \text{atm}$			

である。この平衡濃度の大小は水銀溶液界面における電子の授受の程度を示すもので、Grahame⁶⁾は平衡濃度のきわめて小なる場合は電子の授受の行われな理想分極性電極であり、平衡濃度の大きなる場合は非理想分極性電極と定義している。以上のことから INNaCl または KCl 水溶液においては水銀界面で電子の授受がほとんど行なわれず、一方 INNaCN あるいは Na_2S 水溶液においては水銀界面で多分に電子交換が行われている可能性が認められる。

以上のことから NaCN, KCN または Na_2S 電解質イオンは、NaCl または KCl 電解質イオンとは異なった挙動を示すものであることが推察される。

2) 硫化鉱物について

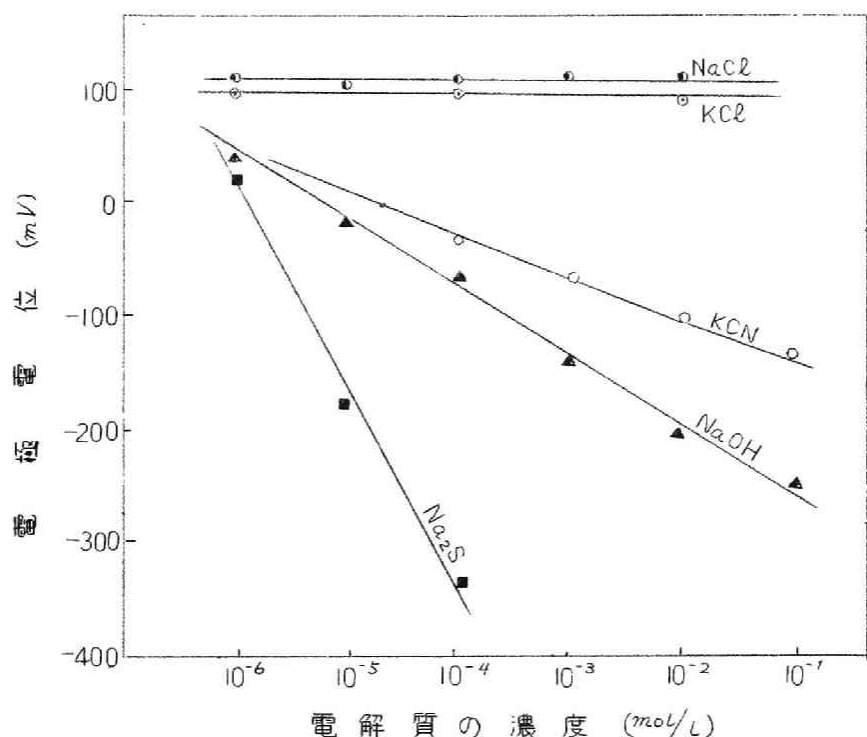
黄鉄鉱および方鉛鉱について各種電解質溶液に浸漬した場合のこれら硫化鉱物の電極電位と電解質の濃度変化との関係を測定した結果はヤ 3-7 図およびヤ 3-8 図に示すようである。



第3-7図 各種電解質溶液の濃度変化による黄鉄鉱の電極電位

オ3-7図およびオ3-8図に示されている結果から、NaCl あるいは KCl 水溶液中における黄鉄鉱あるいは方鉛鉱の電極電位はこれら電解質の濃度の変化にかかわらずほとんど変化しない。しかし Na₂S は黄鉄鉱および方鉛鉱の電極電位をともに著しく変化せしめ KCN は黄鉄鉱の電極電位を著しく変化せしめるが、方鉛鉱の電極電位はさほどに変化せしめない。また NaOH は黄鉄鉱および方鉛鉱の電極電位をともにかなり変化せしめる。

硫化鉱物についての測定結果を水銀の場合と同様に考えれば、NaCl あるいは KCl はこれらの硫化鉱物に対しては反応性は弱く、一方抑制剤として一般に考えられている NaOH, NaCN および Na₂S などの電解質は硫化鉱物界面に対して電子の授受の行われる

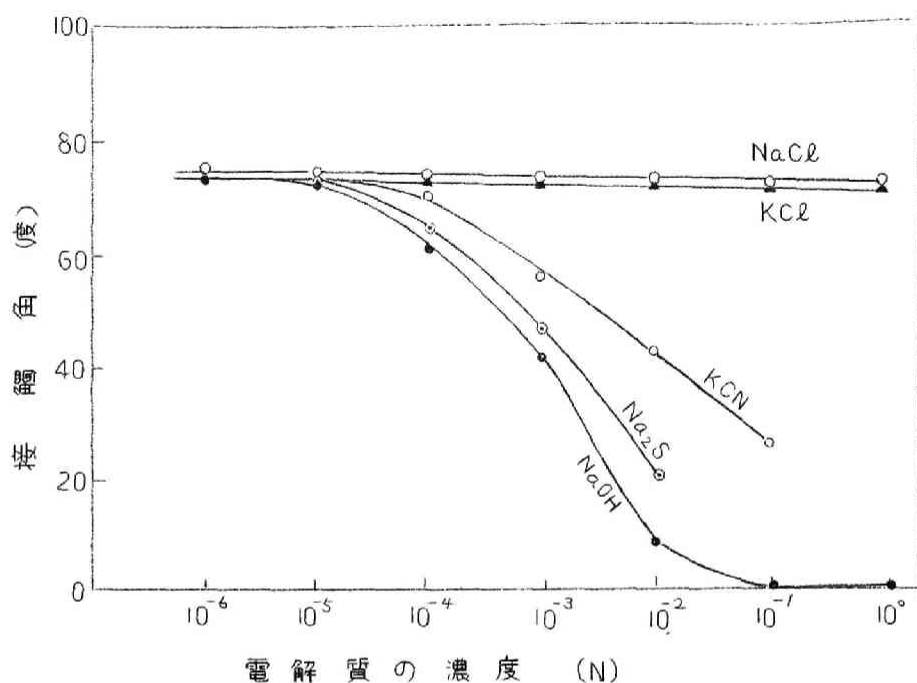


第3-8図 各種電解質溶液の濃度変化による方鉛鉱の電極電位

酸化還元反応により反応する傾向があることが推察される。ただし NaCN は方鉛鉱の電極電位にあまり影響を与えないことから、NaCN は方鉛鉱に対して反応性が弱いことが推察される。

3) 水銀の接触角に及ぼす電解質の影響

NaCl, KCl, NaOH, KCN, および Na₂S の電解質水溶液中において、電解質の濃度を变化したときの水銀界面の水溶液に対する接触角の变化を求めた結果は図3-9図に示すようである。図3-9図の結果から明らかなように NaOH, KCN, Na₂S などの電解質水溶液中においては電解質の濃度の変化により水銀の接触角は著しく变化する。一方 NaCl, KCl などの電解質水溶液中においては電解質の濃度の変化にかかわらず水銀の接触角はほとんど変化しない。



第 3-9 図 各種電解質の濃度と水銀の接觸角

このように一般に抑制剤として使われ、鉍物の浮遊性に顕着な影響を与える NaOH, KCN, Na₂S などは、水溶液中においては水銀および硫化鉍物界面に対して電子の授受の行なわれる酸化還元反応により反応し、その結果として浮遊性に影響を与えるものであると推察される。

3-4 結 言

水銀-電解質溶液系、硫化鉍物-電解質溶液系について水銀および硫化鉍物の電極電位を測定し、あわせて水銀の溶液に対する接觸角を測定しつぎのことが明らかにされた。

水銀-電解質溶液系において、電解質の濃度変化による水銀の電極電位は電解質の水銀に対する反応の程度により異なり、KCN, Na₂S などは顕着に電極電位を変化させるが、NaCl および KCl は水銀の電極電位にあまり変化を与えない。また NaOH はかなり電極電位

を变化せしめる。一方、水銀の接觸角の測定から KCN, Na_2S , NaOH などの電解質は接觸角にも大なる変化を与え、いずれも濃度の増加とともに接觸角は減少する。しかるに NaCl あるいは KCl の水銀の電極電位に変化を与えない電解質は濃度の増加にかかわらず接觸角には変化が認められない。

黄鉄鉱および方鉛鉱について電極電位を測定した結果、NaCl あるいは KCl の電解質は水銀を使用した場合と同様に硫化鉱物の電極電位に変化を与えないが、浮遊選鉱において一般に抑制剤として使用される、すなわち硫化鉱物の浮遊性に顕著な影響を与える NaOH, KCN, Na_2S などの電解質は硫化鉱物の電位にも着しい変化を与え、水銀—電解質溶液系の場合と同様な傾向が認められる。

Grahame の理論にしたがって検討した結果、水銀に接して水銀の電極電位に余り変化を与えない NaCl, KCl などの電解質については、水銀—溶液界面において電荷の授受がほとんど行なわれず、一方水銀の電極電位を着しく变化せしめる Na_2S , NaCN などの電解質は、水銀界面に対して多分に電子の授受が行なわれる反応によって結合することを考察した。

以上のことから、浮遊選鉱における NaCN, KCN, Na_2S および NaOH などの電解質の抑制作用は鉱物界面に対してこれら電解質イオンが電子の授受の行なわれる反応によって結合することに基づくものであることを推察した。

参 考 文 献

- 1) J. F. Gates, L.K. Jacobsen, Eng. & Min. J. Press 119, 771 (1925)
- 2) A.M. Gaudin, H. Glover, M.S. Hansen, C.W. Orr, Univ of Utah, & U.S. Bureau of Mines, Tech paper. No. 1 (1928)
- 3) A.F. Taggart, G.R.M del Giudice, O.A. Ziehl; Am. Inst. Min & Met. Eng., 112. p.348 (1934)
- 4) K.L. Sutherland, J. Phys. Chem. 63, p.1717 (1959)
- 5) A.W. Last, M.A. Cook; J. Phys. Chem., 56, p. 637 (1952)
- 6) D. C. Grahame; Chem. Rev., 41, p.441 (1947)

第4章 ザンセート水溶液中の水銀なら びに硫化鉱物の電極電位

4-1 結 言

第3章においては、水銀—電解質溶液系および硫化鉱物—電解質溶液系について、それぞれ水銀および硫化鉱物の電極電位を測定し、浮遊送鉱において無機電解質が抑制剤として作用する場合のこれら無機電解質の鉱物に対する反応を検討し、かつ鉱物の浮遊性におよぼす影響を検討した。

鉱物粒子は捕収剤によって浮遊性が与えられる。その意味で捕収剤は浮遊送鉱において最も重要な役割を果たすものであるといえる。現在、浮遊送鉱によって処理されている鉱物の大半は硫化鉱物であり、硫化鉱物の捕収剤としてはザンセートが最も広く使用されており、ザンセートは最も重要な捕収剤である。

したがってザンセートの鉱物に対する反応については、以前から多数の研究がなされ、ザンセートが化学反応によって鉱物表面に結合するかあるいは吸着によるかの議論がなされて来た。*Warren*¹⁾ および *Taggart*²⁾ は、ザンセートは硫化鉱物と反応し重金属ザンセートが生成し、その溶解度が重要であると考え、*Siedler*³⁾ はザンセートは吸着されるだけで、鉱物表面に重金属ザンセートはつくらないと述べている。*Gaudin* と *Wilkinson*⁴⁾ はザンセートは酸化された方鉛鉱に対して反応して鉛ザンセートが生成するか、酸化されていない表面に対しては吸着によって結合すると推論し、さらに *Wilkinson*⁵⁾ はエチルザンセート—方鉛鉱系で化学反応と吸着とが同時に起るのではないかと述べている。

荻原⁶⁾ は電子回折法により方鉛鉱の表面に鉛ザンセートが形成されることを認め、方鉛鉱の表面に対するザンセートの反応は本質的には吸着であるが、方鉛鉱の表面酸化が進行するにしたがい鉛ザン

セートの被膜が形成されるとのべている。この萩原の研究の結果は鉍物表面に対するザンセートの反応についてたゞ一つの実験的証拠を示したもので、その意味で貴重な研究ではあるが反応に対する機構の解析、熱力学的検討などは全くなされていない。

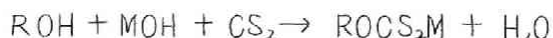
以上のように、ザンセートの鉍物表面に対する反応については種々の見解が述べられているが、実験的な根拠に乏しく推論の域を脱するまでに至っていない。唯一の実験的証拠を示したと考えられる萩原の研究においても反応に対する機構の解析は全くなされておらず、鉍物表面に対するザンセートの反応については現在においても定説が得られるまでに至っていない。

本研究は鉍物表面に対するザンセートの反応を実験的にかつ理論的に検討することを目的として、まず水銀についてついで硫化鉍物についてザンセートの反応を電気化学的に究明したものである。

4-2 試料および測定方法

研究に使用したザンセート類はポタシウム・エチルザンセート、ポタシウム・イソアミルザンセート、ポタシウム・イソプロピルザンセートである。これらのザンセートは実験室で合成し、精製したものを実験に供した。

すなわち、ザンセートは二硫化炭素、アルコールおよび苛性カリあるいは苛性ソーダとによって生成される。反応は次式のようなものである。



ここにRはアルキル基、MはNaあるいはKをあらわす。アルコールに対して計算値よりもやや余分にNaOHあるいはKOHの飽和溶液を加え、水で冷却しながら過剰の二硫化炭素を添加して攪拌するとザンセートの沈澱が生成する。これらの沈澱したザンセートは少量の純アセトンに溶かして濾過し不溶解物を除き、つぎにこのアセトン溶液に石油エーテルを加えるとザンセートが再結晶して析出す。

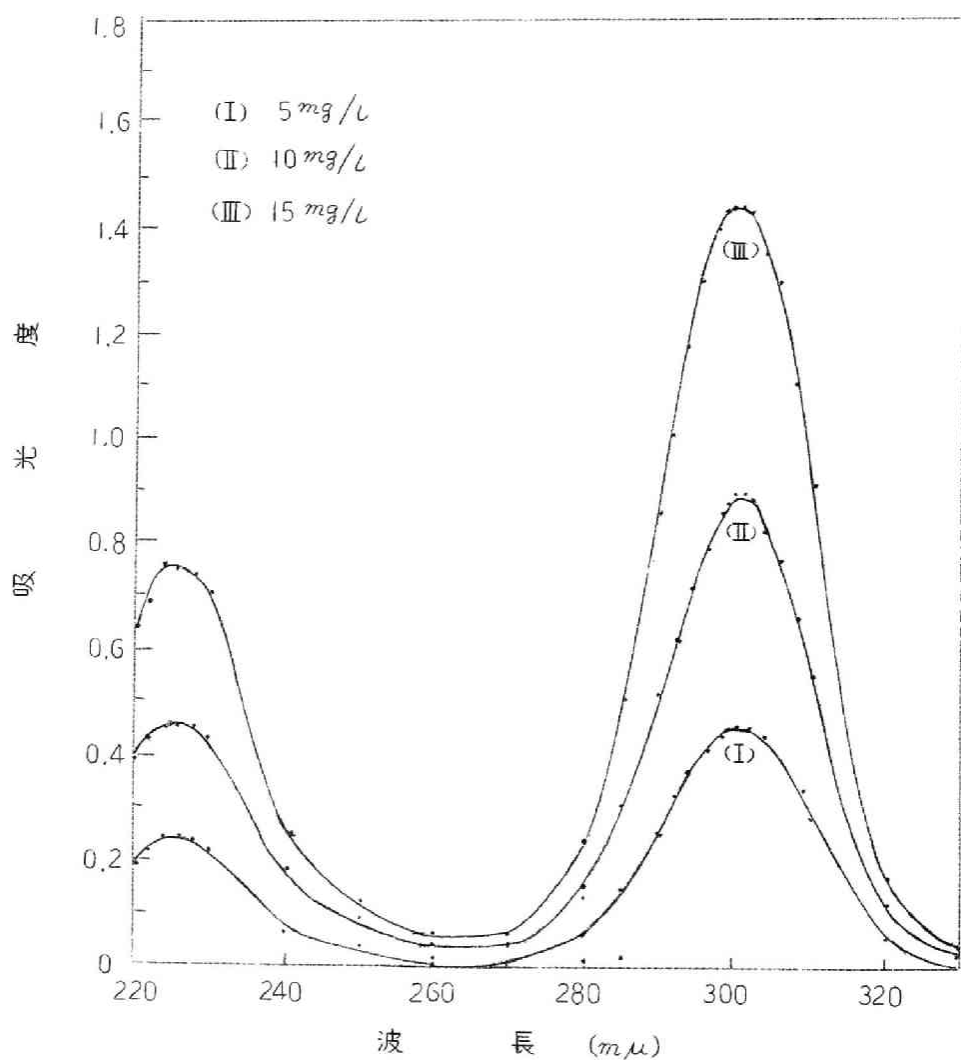
る。数回再結晶を繰返すことにより、高純度のザンセートが生成される。本研究では2回精製したものを使用した。

水銀の精製法ならびに硫化鉍物の試験片の作製法は前章に述べたと同様である。また、電極電位の測定は水銀については前章の図3-3図に示したように水銀電極と飽和カロメル電極とを組合せた系で、硫化鉍物については前章の図3-2図に示したように一方に成型した硫化鉍物の試験片を電極に他方は飽和カロメル電極を対極にした系で測定した。電位の測定には前章と同様に真空管電位計およびP-1型精密級電位差計を使用した。

鉍物粒子によるザンセートの吸着量の測定に供した試料は、手選した鉍石をメノウ乳鉢で碎き-150~+200メッシュの粒度のものをふるいわけ、これを充分純水で洗滌し微細粒子を完全に除去し、その後真空乾燥器内で乾燥して測定に供した。鉍物によるザンセートの吸着量は試料をザンセート溶液中に浸し、溶液の初濃度および平衡濃度の差から求めた。すなわち、ガラス製試験管に試料5gをとり、ザンセート溶液20ccを添加して攪拌を行ない、粒子が溶液に良く接触するようにする。一定時間(3時間)放置後、上澄液の濃度を近紫外吸収スペクトル法により測定し、この溶液のザンセート濃度と鉍石を浸す前の溶液のザンセート濃度を測定してその濃度差より吸着量を算出した。放置時間は吸着量の時間的変化を測定することより定めたものである。吸着実験においては、鉍物から由来する溶液物質によりザンセートが消費されたり器壁に吸着して、測定値が実際の鉍物による吸着量以上に測定される恐れがある。この点について溶質物質によるザンセートの消費に関しては、純水中に鉍粒を浸し3時間放置後その上澄液によりザンセートが消費されるか否かを検討した結果消費はほとんど認められなかった。また器壁の吸着に関しても予備実験の結果、測定にあらわれる程度の吸着は認められなかった。溶液のpH値により吸着量はかなり変化するが本実験ではpH調節を行なわない自然pH(値は約6.3)で測定を行なった。

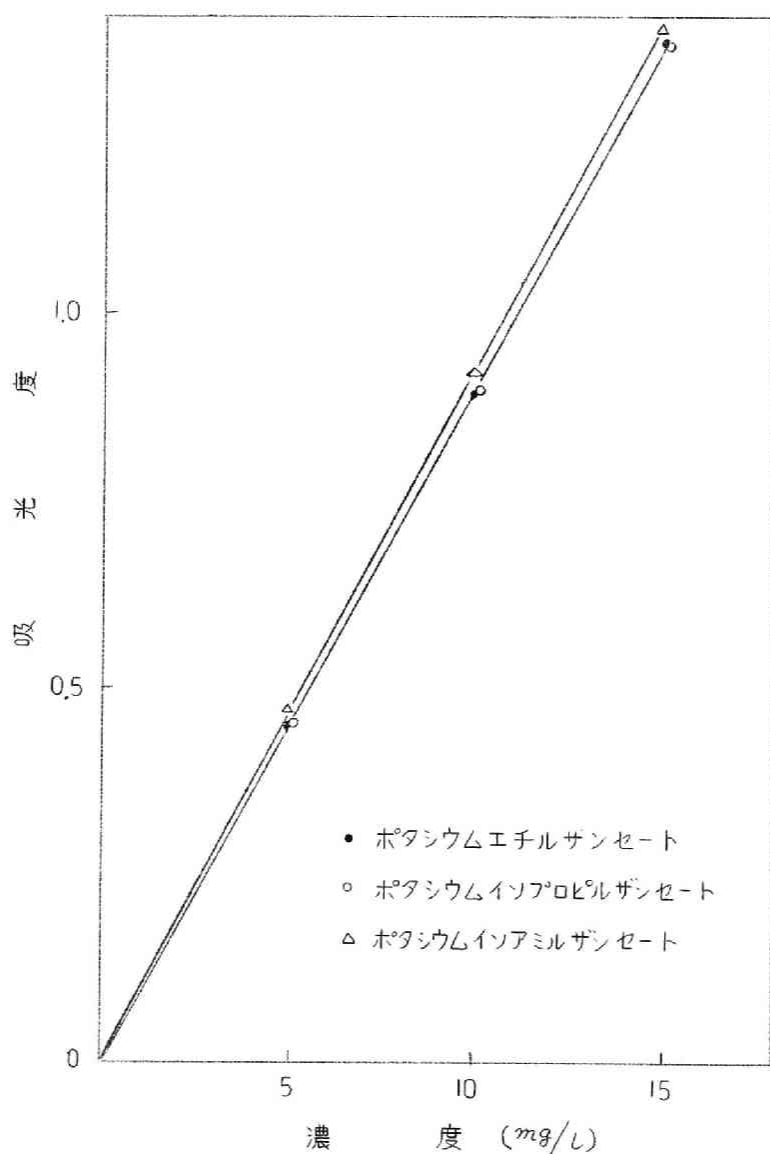
ザンセート濃度の定量には近紫外吸収スペクトル法によった。紫外吸収スペクトルによるザンセートの定量法に関しては向井教授⁷⁾が詳しく報告している。

近紫外吸収スペクトルを分析に用いるためには、分析すべき物質が近紫外部に固有の吸収帯を有する必要がある。ザンセート溶液について、吸光度と波長との関係を求めた一例はヤターノ図のようである。



第 4-1 図 ポタシウムエチルザンセートの吸光度と波長との関係

ザンセート溶液は $226m\mu$ および $301m\mu$ の波長において固有の吸収のピークが存在する。 $301m\mu$ における吸光度と濃度との関係はオマース図のようである。オマース図からわかるように吸光度と濃度とは比例関係をなし、*Lambert-Beer* の法則にしたがっている。これより吸光濃を測定してザンセートの濃度を定量することが



第 4 - 2 図 ザンセートの濃度と吸光度との関係

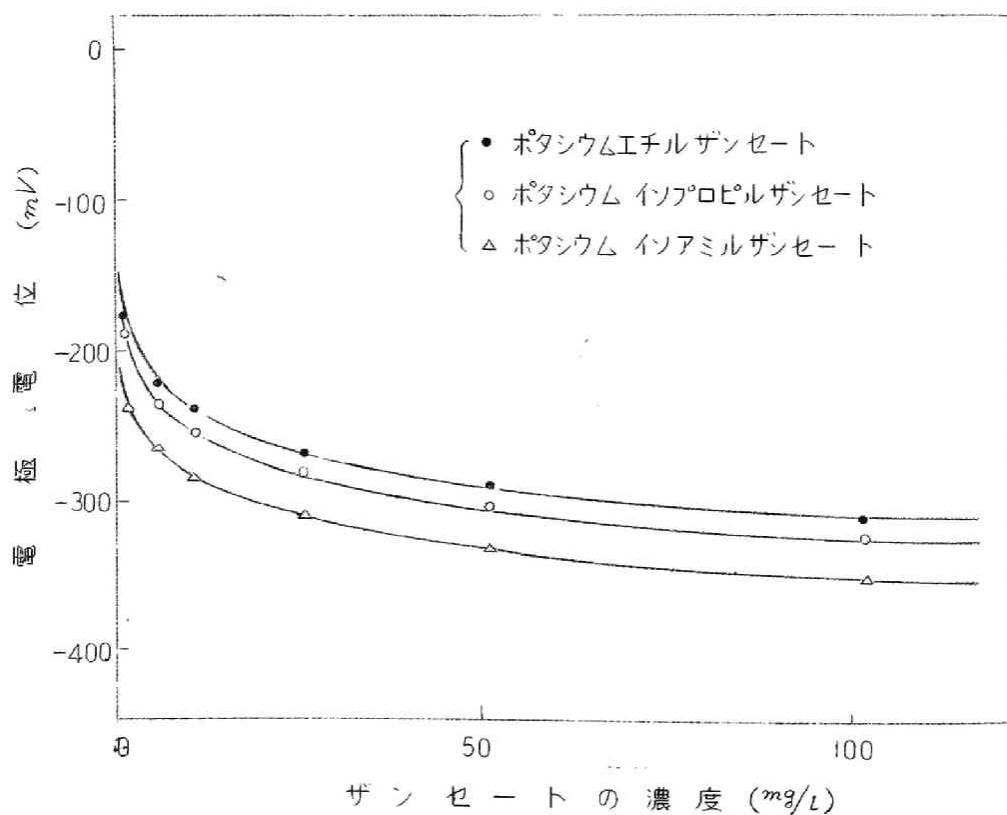
できる。

なお、本研究に使用した測定器は島津製QB-50型水晶分光々電光度計である。

4-3 測定結果および考察

(1) 水銀—ザンセート溶液系について

ポタシウム エチルザンセート、ポタシウム・イソ アミルザンセート、ポタシウム・イソプロピルザンセートの各種ザンセートの濃度変化による水銀の電極電位を求めた結果はカター3図のようである。カター3図に示されているように、ザンセート水溶液においてはいずれの場合においても濃度の変化により水銀の電極電位は変



第4-3図 各種ザンセートの濃度と水銀の電極電位

化し、ザンセートの濃度の増加と共に電極電位の値は負の方向に著しく増加する。

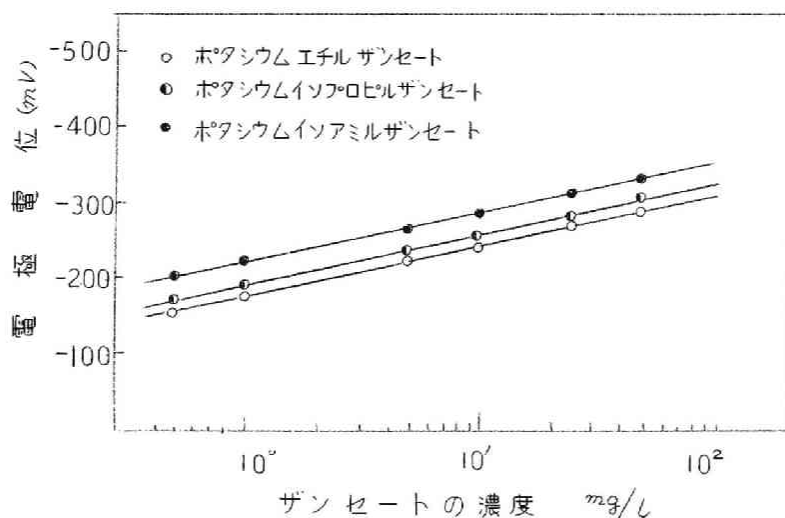
ザンセート濃度が約 10 mg/l までは、いずれのザンセートの場合もその濃度変化による電極電位の変化は大であり、約 10 mg/l 以上の濃度においては電極電位の変化は僅少になる。水銀の電極電位の値はザンセートの種類により異なるが同濃度の場合にはアルキル基が高級になるほど大となる値を示している。

一般に電極電位と溶液濃度との関係は、Nernst の与えた式、

$$E = \text{const} + \frac{RT}{nF} \ln a \quad (4-1)$$

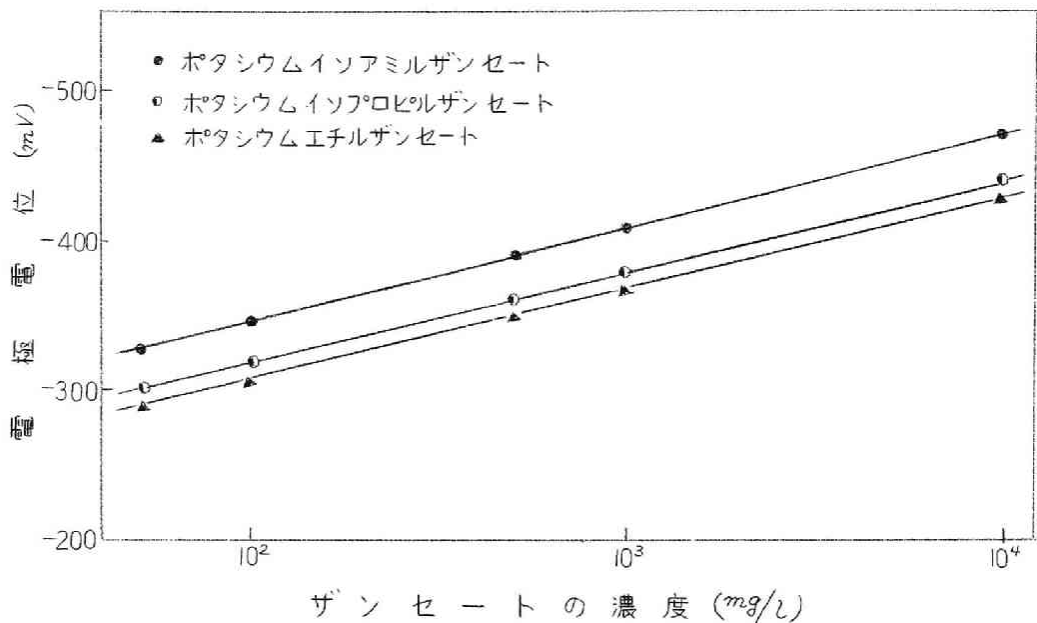
によりあらわされる。ここに a は溶液の活量をあらわし、 F はファラデー定数、 n はイオンの価数、 R はガス定数、 T は絶対温度をあらわす。(4-1) 式は今 a が濃度とほぼ同じ値を取ると考えられるような稀薄溶液の場合に、電位 E と濃度の対数との関係が直線関係になることを示している。

オ4-3図の結果について、電位 E と濃度の対数との関係を求めるとオ4-4図のようである。



第 4-4 図 ザンセートの濃度 100 mg/l 以下における各種ザンセートの濃度と水銀の電極電位との関係

図4-4の結果から、水銀の電極電位とザンセート濃度の対数との関係は明らかに直線関係の成立していることが認められる。図4-4の結果はザンセート濃度が 100 mg/L 以下の場合についての結果であるが、 100 mg/L 以上の濃度におけるザンセートの濃度と水銀の電極電位との関係を示すと図4-5図のようである。図4-4図の結果と同様に直線関係が得られ Nernst の関係の成立することが認められる。モル濃度に換算して傾斜を検討すると $n = 1$ の場合の勾配であることが確かめられた。



第4-5図 ザンセートの濃度 100 mg/L 以上における各種ザンセートの濃度と水銀の電極電位との関係

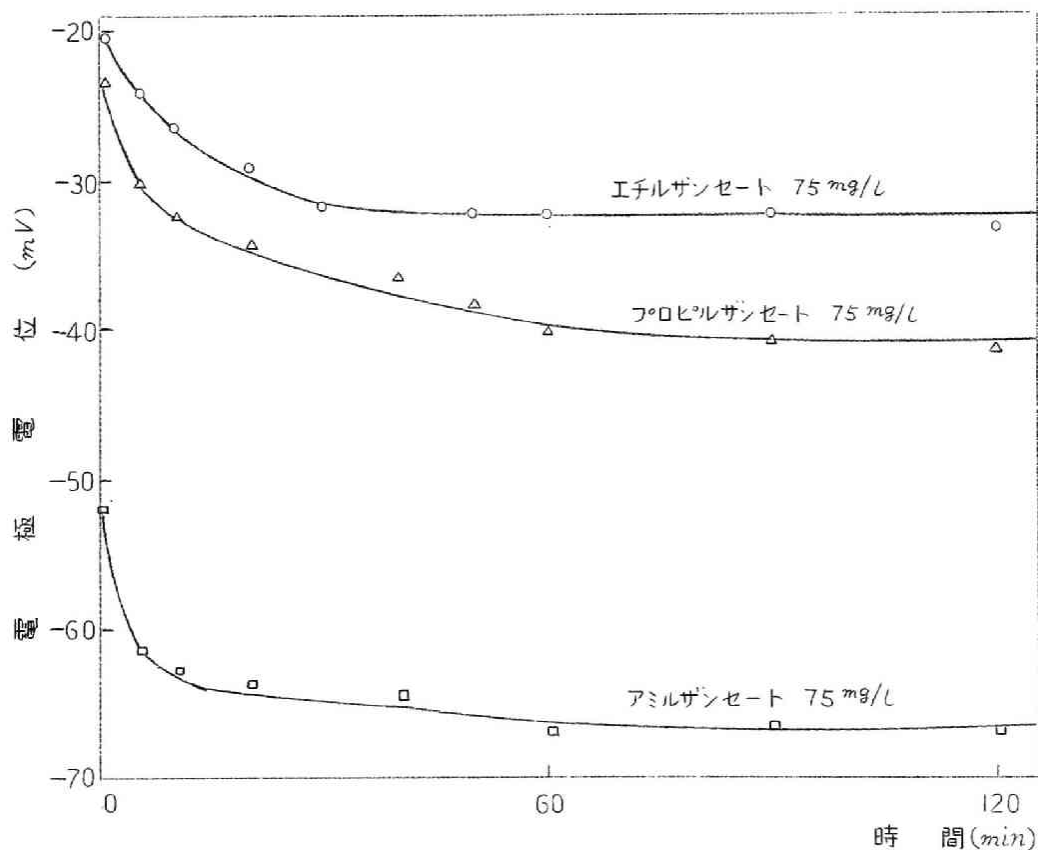
以上の実験結果から、ザンセート水溶液においては溶液濃度の変化による水銀の電極電位の変化は極めて顕著に認められる。したがってすでに無機電解質 NaCN , KCN , Na_2S 水溶液について検討したようにザンセート水溶液においては水銀界面で多分に電子の授受が行なわれている可能性を示し、 KCN , NaCN または Na_2S 電解質イオンと同様 NaCl , KCl 電解質イオンとは異なった挙動を示すもの

である。

(2) 硫化鉱物－センサー溶液系について

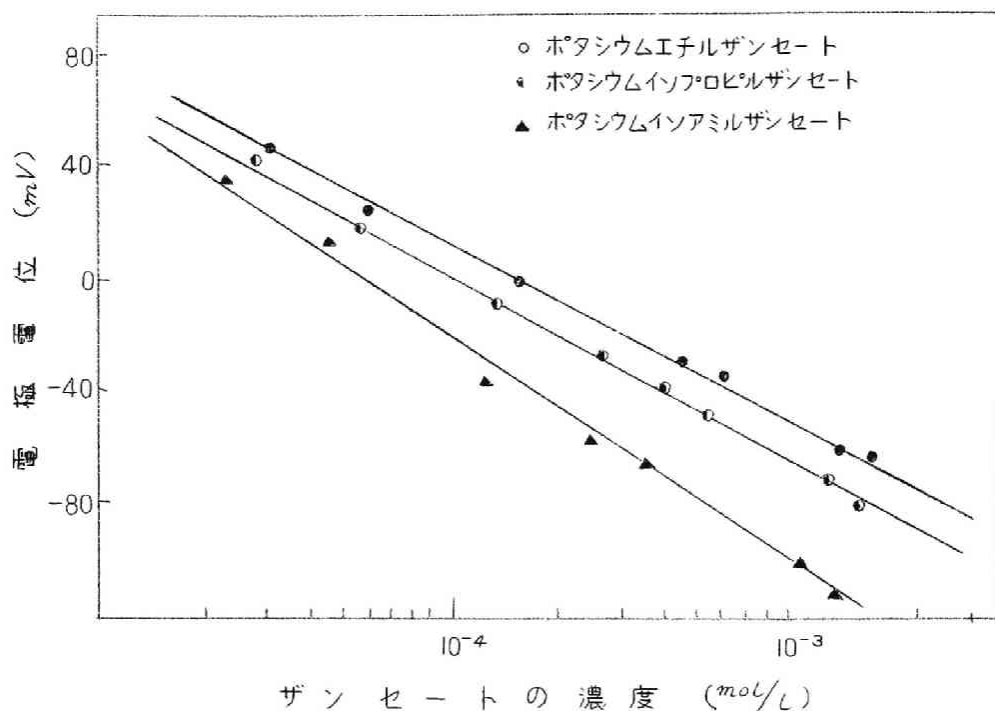
硫化鉱物の電極電位をセンサー溶液中において測定するとき、試片を水溶液中に浸漬した後、時間の経過とともに電位は変化することが認められる。時間的变化の一例を黄鉄鉱について示せば、図4-6図のようである。図4-6図の結果からわかるように、75mg/Lのセンサー濃度における黄鉄鉱の電極電位は、いずれのセンサーの場合においても浸漬後最初は急激に電位は変化するが、約1時間半位の経過後はある一定値に達することが認められる。

方鉛鉱を使用した場合についても同様の傾向が認められた。一定値になった値をもって電極電位の測定値とした。



第4-6図 黄鉄鉱の電極電位の時間的变化

エチルザンセート、イソプロピルザンセートおよびイソアミルザンセートの3種についてザンセートの濃度を変化させた場合の黄鉄鉱の電極電位は、図4-7図のようである。

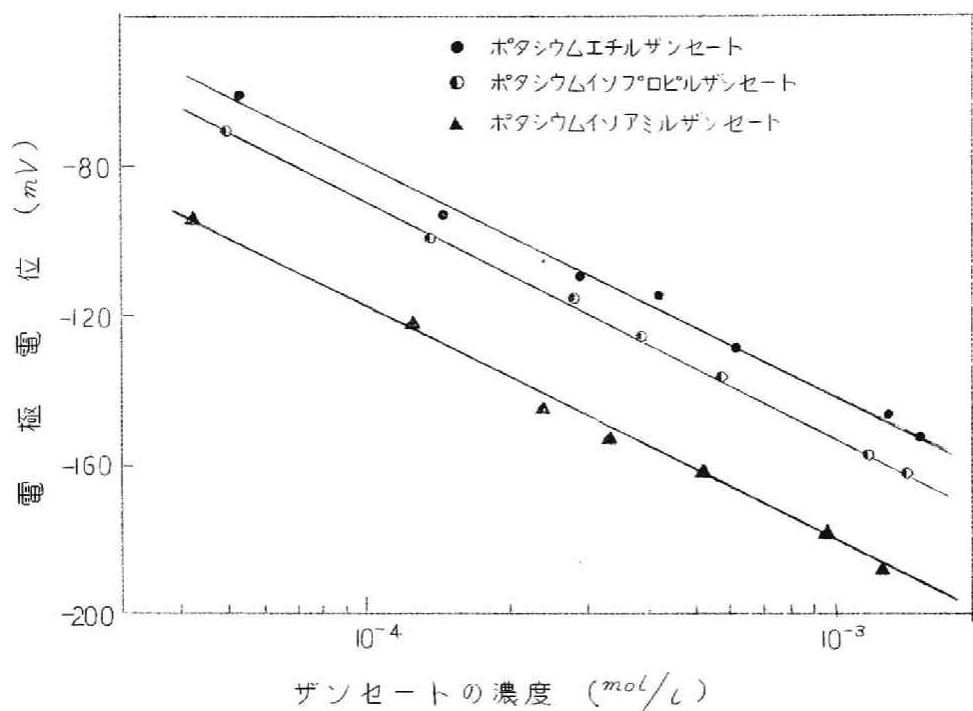


第4-7図 各種ザンセート溶液中のザンセート濃度と黄鉄鉱の電極電位との関係

図4-7図からわかるように、ザンセートの濃度が増加するにしたがい黄鉄鉱の電極電位は減少している。さらに3種のザンセートについてはアミルザンセートの場合がもっとも負の値を示し、ザンセートのアルキル基が高級になる程負の大なる値を示している。

図4-8図は方鉛鉱の電極電位とザンセート濃度との関係を示した結果である。図4-8図からわかるように、方鉛鉱の場合は黄鉄鉱の場合と同様にザンセートの濃度が増加するにしたがい方鉛鉱の電極電位は負の方向に増加する。また3種のザンセートについてはアミルザンセートがもっとも負の値を示し、エチルザンセートがもっとも正の方の電位を示し、黄鉄鉱の場合においてもまた水銀の場

合についてもザンセートのアルキル基が大になる程、電極電位はより負の値を示すことが認められる。



第4-8図 各種ザンセート溶液中のザンセート濃度と方鉛鉱の電極電位との関係

図4-7図および図4-8図から、ザンセートの濃度と黄鉄鉱あるいは方鉛鉱の電極電位との関係は片対数グラフでほぼ直線関係が得られている。したがって電位-濃度曲線としての一般式は電位を E 、濃度を C であらわすと

$$E = a + b \log C \quad (4-2)$$

なる関係式で示すことができる。 a および b は定数である。

方鉛鉱-エチルザンセートの場合を例にとり、電極電位を水素電極を標準にしてあらわすと次式で示される。

$$E = -0.0620 \log C - 0.095 \quad (4-3)$$

ここに E の単位は volt, C は mol/l である。

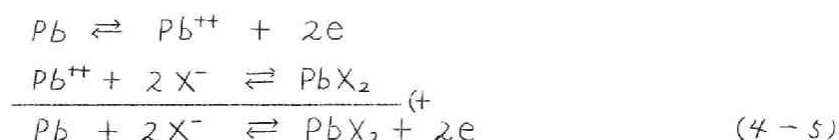
(4-2) 式および (4-3) 式は先に示した (4-1) 式の Nernst の式に類似している。Nernst の式は

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a \quad (4-4)$$

で示される。 a は溶液中におけるイオンの平衡活量, n はイオン価, F はファラデー定数, R はガス定数, T は絶対温度, E° は標準単極電位である。

一般にザンセートは金属のイオンと反応しザンセート金属が容易に生成すると云われている。鉛イオンとの反応に関しては Gaudin⁽⁸⁾ がザンセート鉛の解離定数を示しているが, 6.8×10^{-17} で極めて小さく, ザンセート鉛の生成は容易であることがわかる。

ザンセート水溶液中に浸漬された方鉛鉱の電極電位がザンセート鉛の生成に基づくものであると仮定すれば, つぎの起電反応が考えられる。



ここに PbX_2 はザンセート鉛, X はザンセートイオンをあらわす。

(4-5) 式の起電反応に基づく電位の式は電気化学的に

$$\begin{aligned} E &= E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{PbX}_2]}{[\text{Pb}][\text{X}^-]^2} \\ &= E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{PbX}_2]}{[\text{Pb}]} - \frac{RT}{2F} \ln [\text{X}^-]^2 \\ &= \text{const} - \frac{RT}{F} \ln 10 \log [\text{X}^-] \end{aligned} \quad (4-6)$$

(4-6) 式であらわされる。

(4-6) 式から電位はザンセートイオンの濃度により規定せら

れ、ザンセートイオンの濃度が増加すると電位は低下することがわかる。ザンセート水溶液に浸漬した方鉛鉱の電極電位がザンセート鉛の生成に基づくと仮定して理論的に求めた(4-6)式は(4-3)式の実験式と類似の形を示しており、理論式による勾配 $-\frac{RT}{F} \ln 10 = -0.0591$ は実験式の勾配 -0.0620 と近似した値を与えている。黄鉄鉱-エチルザンセート溶液系においても同様に実験式は

$$E = -0.0628 \log C - 0.0021 \quad (4-7)$$

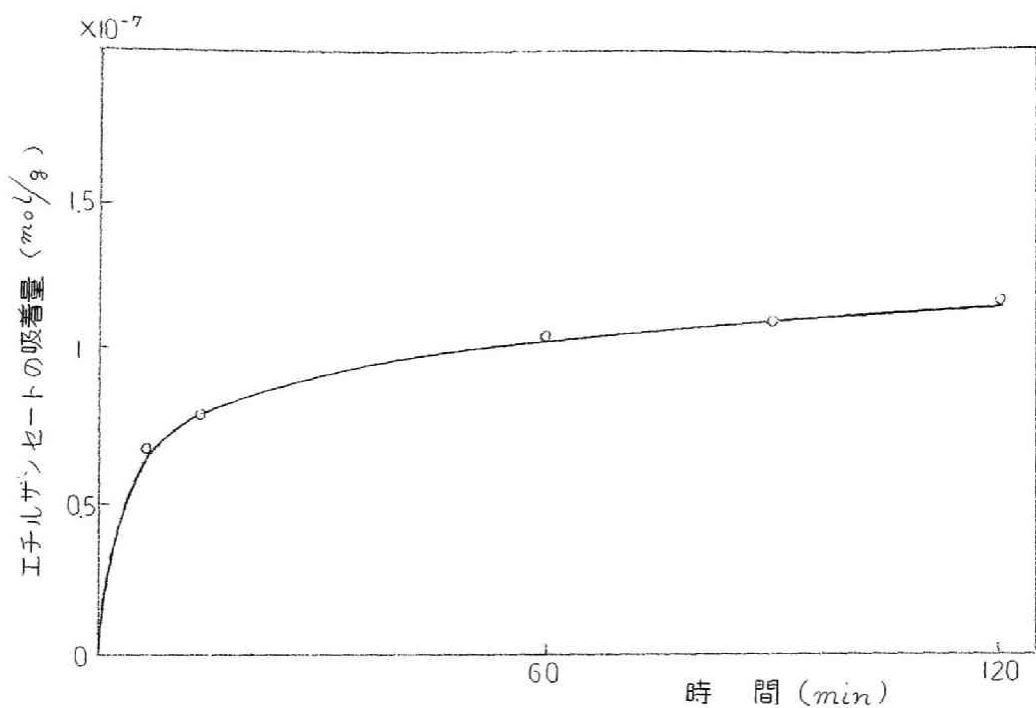
(4-7)式で示され方鉛鉱の場合と同様の結果が得られている。

以上の結果より、硫化鉱物-ザンセート溶液系における硫化鉱物の電極電位は硫化鉱物表面に安定したザンセート金属の形成を仮定して電位の考察を進めた結果とかなり良い一致が見出されるため、水銀-ザンセート溶液系の場合と同様にザンセート水溶液に接した硫化鉱物表面にはかなり安定した反応生成物が生成するものと推察される。

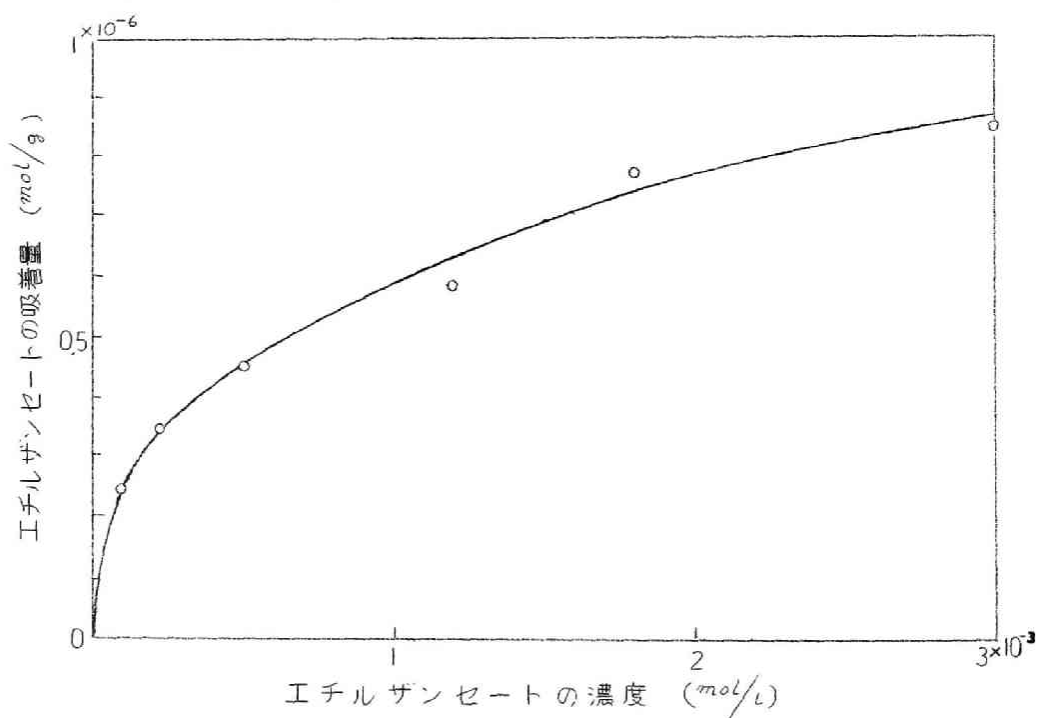
(3) 方鉛鉱によるザンセートの吸着量

方鉛鉱によるザンセートの吸着量の吸着平衡に達する時間を調べるために、吸着量の時間的変化を調べた結果は図4-9図のようである。示された一例はポタシウムエチルザンセートの濃度 $4.69 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ の場合の結果であるが、図4-9図から方鉛鉱によるザンセートの吸着量は初め急激に増加するが、時間の経過にしたがい増加の程度が少なくなりほゞ時間の経過で一定の吸着量に達することが認められる。これは同じ方鉛鉱-ザンセート溶液系における方鉛鉱の電極電位の平衡時間とほゞ一致する時間である。したがって測定値は試料をザンセート溶液中に約3時間浸して後測定した値を採用した。

エチルザンセートにつきザンセート濃度と吸着量との関係を求めた結果は図4-10図のようである。

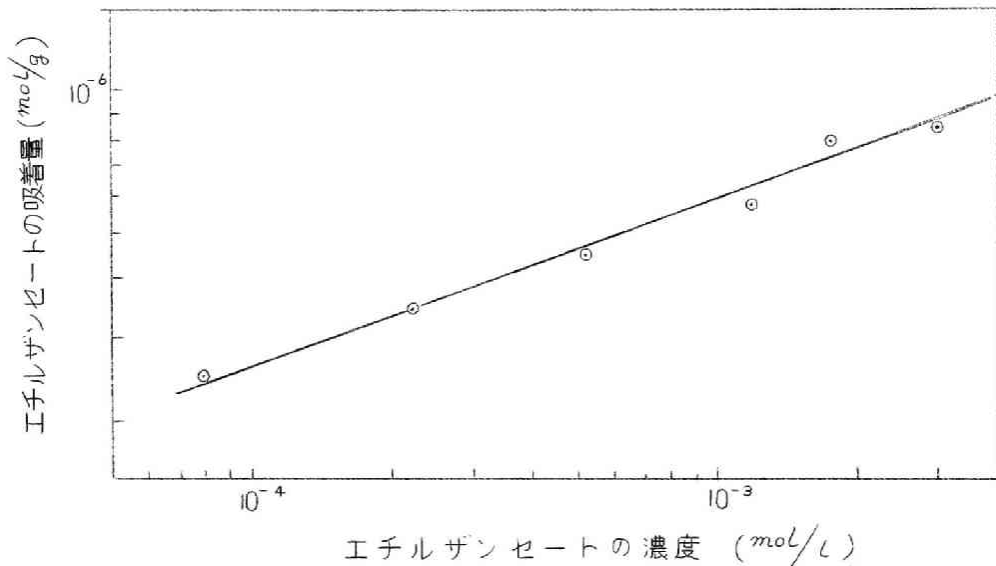


第4-9図 方鉛鉱によるエチルザンセートの吸着量の時間的变化



第4-10図 方鉛鉱に対するエチルザンセートの吸着等温線

カ4-10図に示されているように、方鉛鉱によるザンセートの吸着量は指数関数的に増加している。カ4-10図に示された結果を両対数目盛により図示すれば、カ4-11図に示されるようである。



第4-11図 方鉛鉱に対するエチルザンセートの吸着等温線

ザンセートの濃度と黄鉄鉱によるザンセートの吸着量との関係が両対数目盛による図示で直線関係になっていることから、吸着等温式として *Freundlich* の式

$$\Gamma = KC^{1/m} \quad (4-8)$$

が適用される。ここに Γ は吸着量、 C は平衡濃度、 K および m は系固有の定数である。一般に $1/m$ は 0.1 より 1 までの値をとる。

(4-8) 式について対数をとれば

$$\begin{aligned} \log \Gamma &= \log K + \frac{1}{m} \log C \\ &= \eta + \xi \log C \end{aligned} \quad (4-9)$$

となる。この (4-9) 式の関係は両対数目盛による図示で吸着量と溶液濃度とが直線関係になることを示している。カ4-11図の結果よ

り、実験式を求めれば(4-10)式で示される関係となる。

$$\log \Gamma = 0.33 \log C - 4.3 \quad (4-10)$$

ここに Γ は mol/g , C は mol/L の単位である。

(4) 電極電位と吸着量との関係

実験結果から濃度と吸着量との関係は一般につぎの関係式

$$\log \Gamma = \frac{\gamma}{3} \log C + \eta$$

で示され、一方電極電位と濃度との関係は

$$E = a + b \log C$$

で示された。したがって両式から電位と吸着量との関係を示す式を求めれば(4-11)式のようなのである。

$$\begin{aligned} E &= a + b (\log \Gamma - \eta) / \frac{\gamma}{3} \\ &= a - b\eta / \frac{\gamma}{3} + b / \frac{\gamma}{3} \cdot \log \Gamma \\ &= P + q \log \Gamma \end{aligned} \quad (4-11)$$

(4-11)式から電極電位と吸着量の対数との関係は直線関係になることがわかる。オ4-12図は方鉛鉱-ザンセート系に対する方鉛鉱の電極電位と吸着量との関係を示したものである。オ4-12図は(4-11)式の関係の成立することを示している。

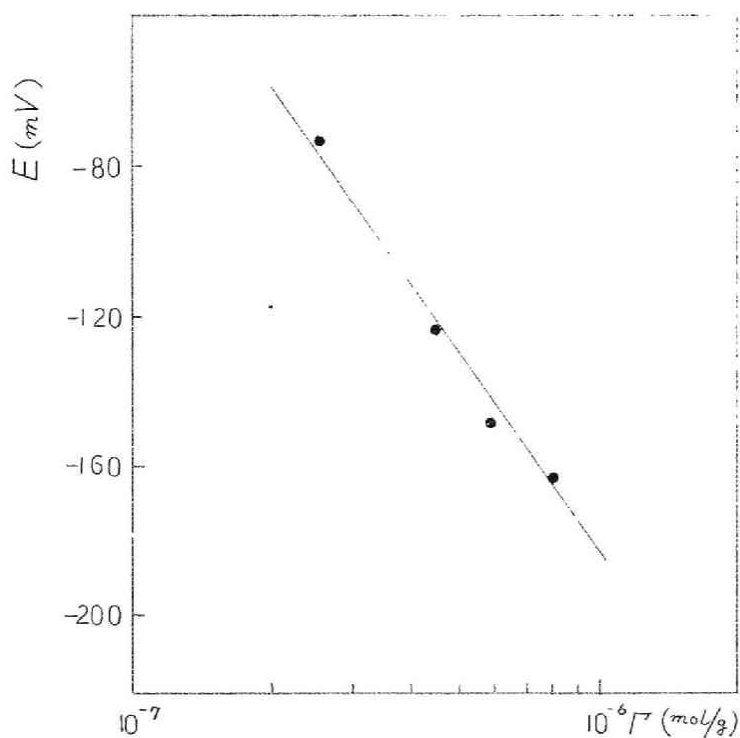
いま仮に、固体表面に直接結合または反応する場合も広い意味で吸着という言葉を使用し、電極電位と溶質イオンの吸着量との関係について考察する。

固相表面に酸化還元反応が行なわれ、かつ反応にあずかる物質の



濃度 $[\text{Red}]$ と $[\text{Ox}]$, および電位 E が,

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln [\text{Ox}] / [\text{Red}] \quad (4-13)$$



第4-12図 ポタシウムエチルザンセート-方鉛鉱系
における方鉛鉱の電極電位と吸着量との関係

(4-13) 式により規定されたとする。さらに起電反応に関与した
[Red] と [Ox] との間には Freundlich の式が成立するとすれば

$$\Gamma = [\text{Ox}] = k [\text{Red}]^{1/m} \quad (4-14)$$

(4-14) 式が考えられる。

この関係を (4-13) 式に代入し整理すれば

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln k^m + \frac{RT}{nF} (1-m) \ln 10 \log \Gamma$$

となる、ここに

$$E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln k^m = P_1$$

$$\frac{RT}{nF} (1-m) \ln 10 = S_1$$

とおけば

$$E = P_1 + q_1 \log \Gamma \quad (4-15)$$

(4-15) 式の関係が得られ、(4-15) 式と (4-11) 式とは同一の関係を示す式となる。

このように実験の結果と理論式とがかなり類似することは、方鉛鉱の表面とザンセートイオンとの間に酸化還元反応が行なわれ、かつザンセートイオンの吸着量と濃度との間に *Freundlich* の関係が成立すると仮定したことが、方鉛鉱-ザンセート溶液系に適用されることを示している。

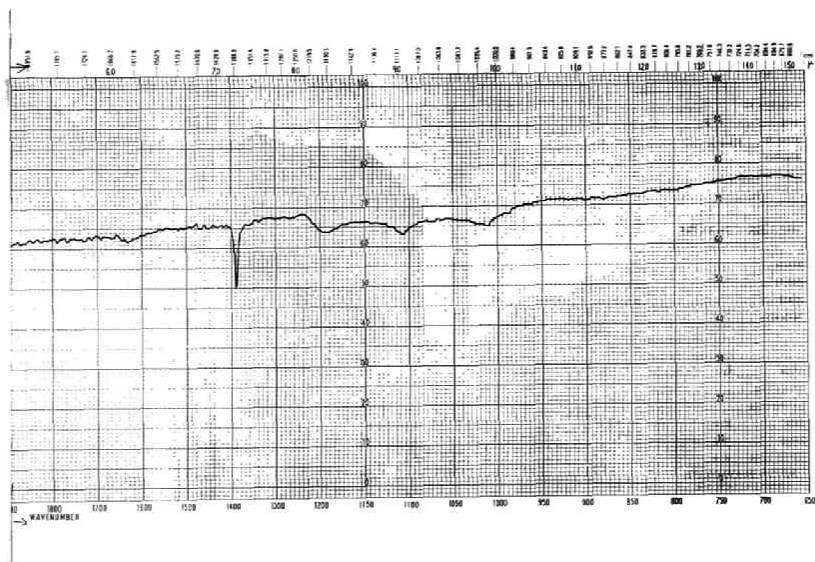
(5) 硫化鉱物表面の反応生成物

以上述べたように、ザンセート溶液中に浸漬した方鉛鉱の電極電位の測定結果から、硫化鉱物に対するザンセートの反応は電荷授受の行なわれる酸化還元反応に基づき表面に安定な反応生成物が生成することが推察される。

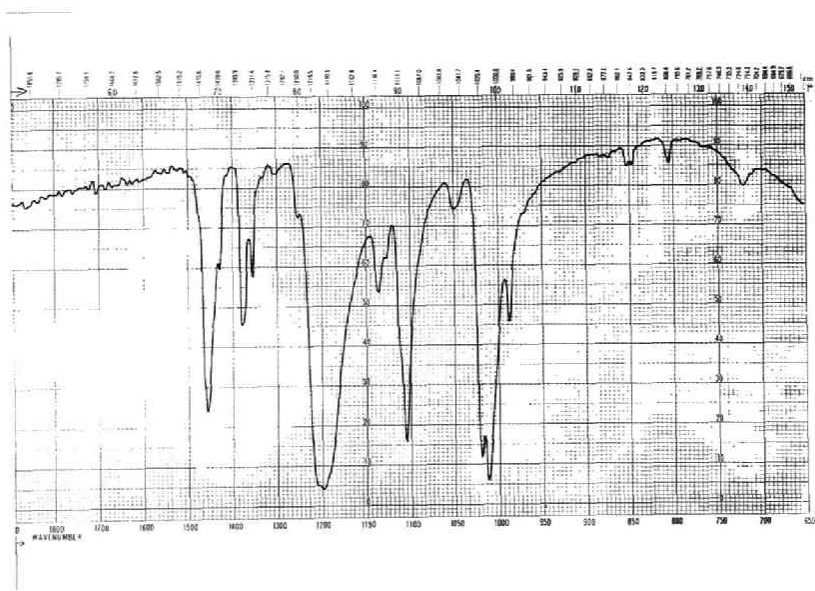
つぎに、赤外線吸収スペクトル法により硫化鉱物表面に生成すると考えられる反応生成物の検討を試みた。

天然の方鉛鉱粒子をザンセート水溶液に浸漬した後、KBr錠剤法により、方鉛鉱表面の生成物に対する赤外線吸収曲線を求めた。測定の結果はヤ4-13図に示すようである。ヤ4-14図は人工的に沈澱生成したザンセート鉛の赤外線吸収曲線である。

実験は方鉛鉱を粉碎した後、0.01N NH_4OH 水溶液で洗滌し、つぎに純水で洗滌し、真空乾燥した方鉛鉱粉末500mgを 10^{-2} molエチルザンセート水溶液50cc中に25°C/時間浸漬したのちその2mgをKBr200mgと混合成型したものを赤外線吸収実験に供した。赤外吸収スペクトルの測定には日本光学研究所製DC-301型分光器を使用した。



第4-13 図 サンセート溶液で処理した方鉛鉱の
赤外吸収スペクトル



第4-14 図 ザンセート鉛の赤外吸収スペクトル

ヤ4-13 図とヤ4-14 図とを比較検討すれば、人工的に生成したザンセート鉛については $C=S$ による *stretching vibration* が 1010 cm^{-1} に、 $C-O-C$ による *stretching mode* が 1105 cm^{-1} および 1200 cm^{-1} にあらわれている。

一方、天然の方鉛鉱をザンセート水溶液に浸漬したものについても 1198 cm^{-1} , 1015 cm^{-1} , および 1108 cm^{-1} に強い吸収が認められ、明らかに方鉛鉱の表面にザンセート鉛の生成していることが確認された。

4-4 結 言

水銀-ザンセート水溶液系ならびに硫化鉱物-ザンセート水溶液系について、水銀ならびに硫化鉱物の電極電位を測定しさらに硫化鉱物によるザンセートの吸着量を測定し、電極電位とザンセートの吸着量との関係を求めて硫化鉱物に対するザンセートの反応を考察した。

ザンセート溶液中の水銀の電極電位はザンセート濃度の増加とともに負の方向に増大する。しかもその増加の傾向は本実験の測定したザンセートの濃度範囲すなわち $0.5\text{ mg/L} \sim 10^4\text{ mg/L}$ において、完全に Nernst の電極電位と濃度との関係にしたがって変化する。また水銀の電極電位の値はザンセートの種類により異なりアルキル基の高級になる程大なる値を示す。以上の結果からザンセート水溶液において溶液濃度の変化による水銀の電極電位の変化は次章で検討したように NaCN , KCN , Na_2S 電解質溶液におけるように、きわめて顕著に認められる。したがってザンセート水溶液においては水銀界面で多分に電子の授受が行われている可能性を示し、 KCN , NaCN または Na_2S 電解質イオンと同様、 NaCl , KCl 電解質イオンとは異なった挙動を示すものであることが推察される。

硫化鉱物-ザンセート水溶液系における硫化鉱物の電極電位はザンセートの濃度の増加とともに負の方向に増大する。方鉛鉱について電極電位 E とザンセート濃度 C との関係は、

$$E = a + b \log C$$

で示される。かつこの関係は鉍物表面にザンセート金属が生成すると仮定して理論的に誘導された関係式と一致する。また電極電位の値はザンセートの種類により異なり、水銀の場合と同様にアルキル基が高級になる程大なる値を示す。

方鉛鉍によるザンセートの吸着量 Γ とザンセート濃度 C との関係は、

$$\log \Gamma = \eta + \xi \log C$$

で示され、*Freundlich* の吸着等温式が成立する。

方鉛鉍の電極電位ならびにザンセートの吸着量測定の結果から、電極電位とザンセート吸着量との関係を求めれば

$$E = p + q \log \Gamma$$

として示される。

この結果方鉛鉍の電極電位はザンセート吸着量と密接な関係にあり、電極電位の意義が明らかにされた。

電極電位と吸着量との関係は方鉛鉍表面とザンセートイオンとの間に酸化還元反応が起り、さらにザンセートイオンの吸着量と濃度の平衡関係に *Freundlich* の吸着式が成立すると仮定して理論的に誘導される。

また、ザンセート水溶液に浸漬した方鉛鉍の表面生成物を赤外線吸収スペクトル法により検討した結果、ザンセート鉛の生成していることを確認した。

以上の測定ならびに考察の結果から、硫化鉍物に対するザンセートの反応は電子の授受が行なわれかつ安定な反応生成物が生成する反応に基づくものであることを推察した。

参 考 文 献

- 1) S.P. Warren: *Can. Min. & Met. Bull.*, 26, p.186 (1933)
- 2) A.F. Taggart, G.R.P. del Giudice O. A. Ziehl: *Trans. Am. Ins. Min. & Met. Eng.*, 122 p.348 (1934)
- 3) P. Siedler *Metall u. Erz*, 28, p.425 (1931)
- 4) A.M. Gaudin, W.D. Wilkinson *J Phys. Chem* 37, p.833 (1933)
- 5) W.D. Wilkinson: *Metall u. Erz*, 32, p.157, (1935)
- 6) H. Hagihara *J Phys. Chem.*, 56, p.610 (1952)
- 7) 向井 滋; 九大生産科研報告, No. 17, p.47 (1955)
- 8) A.M. Gaudin: *Flotation*, Mc Graw-Hill Book Co, New York, p.201 (1957)

第5章 水銀界面に対するザンセートの反応の熱力学的研究

5-1 結 言

従来より捕収剤の鉱物界面に対する反応については、吸着により結合するとの見解、あるいは化学反応により結合すると考える見解など種々議論がなされ、今なお界面における反応については論争が続けられ定説が得られるまでに至っていない。

前章においては、水銀-ザンセート溶液系および硫化鉱物-ザンセート溶液系について電極電位を測定し、水銀ならびに硫化鉱物に対するザンセートの反応を検討した。その結果、ザンセートは水銀表面に対し電子の授受が行なわれる反応であると推察され、さらにザンセートの硫化鉱物に対する挙動も水銀に対する場合とほぼ類似の傾向を示すことが認められた。

本章では、水銀とザンセートの反応によりザンセート水銀の生成する化学電池を組み立て、電気化学に基づいてザンセート水銀生成の自由エネルギー変化および反応熱を求め、さらに稀薄溶液中における水銀界面に対するザンセートの反応を検討した。

5-2 ザンセート水銀生成の化学変化を利用した電池

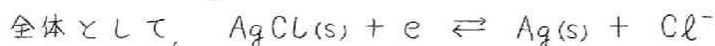
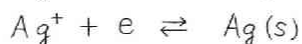
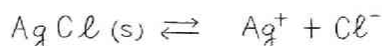
溶液に一つの電極を浸すと半電池ができ、この半電池二つを組み合わせたものが電池である。組み合わせる二つの半電池がどちらも可逆電極であると組み合わせて構成される電池は可逆電池である。可逆電池には大別して二種類あり、その一つは、ある金属をその金属のイオンを含む溶液に接触させて構成される半電池である。たとえば硝酸銀溶液中に銀電極を浸したもの； $\text{Ag}|\text{Ag}^+(\text{C})$ はその一例である。Cは銀イオンの濃度である。たてに引いた線は二相の境界を表わす。

この電極で起る反応はつぎのようである。



ここに e はこの反応に関与する電子をあらわす。

このような可逆電極に対して、ある金属がその金属の難溶性の塩の一つと接触していて、さらにこの塩がそれと共通のイオンを含む溶液と接触しているような場合も可逆的な半電池が構成される。たとえば銀-塩化銀電極； $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{Cl}^-(c)$ がその一例である。この電極反応は次に示すような段階の過程をとり、

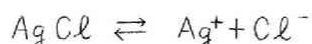


で示される。(s)は固相であることを示す。

前者と後者のおのこの半電池を組み合わせた電池、すなわち；
 $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{Cl}^- || \text{Ag}^+ | \text{Ag}$ なる可逆電池は、



の二つの反応を合成した反応となり、結局



の反応を示すことになる。

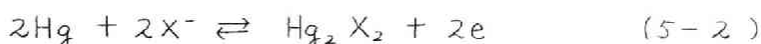
さて、ザンセートは水銀イオンと反応して難溶性の塩を形成する。したがって前述の塩化銀の生成に基づく可逆電池と類似の可逆電池を組立てることが可能である。

$\text{Hg} | \text{Hg}_2^{++}$ の電極反応は、

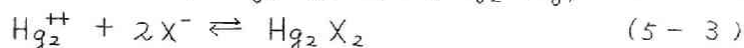


である。

また、 $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{X}_2 | \text{X}^-$ の電極反応は、



である。ここに Hg_2X_2 はゼンセート水銀, X^- はゼンセートイオンを示す。したがって, $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{X}_2|\text{X}^-||\text{Hg}_2^{++}|\text{Hg}$, の可逆電池は,



なる反応に基づくものである。したがって(5-3)式の反応にともなう自由エネルギーの変化を両電極間の電位差として取出すことが可能である。

5-3 電池の標準起電力と平衡定数

つぎの電池反応を考える場合, すなわち



なる反応において, 自由エネルギー変化 ΔF は

$$\Delta F = \Delta F^\circ + RT \ln \frac{\alpha_c^c \cdot \alpha_d^d}{\alpha_a^a \cdot \alpha_b^b} \quad (5-5)$$

で示される。ここに $\alpha_a, \alpha_b, \alpha_c, \alpha_d$ は反応系および生成系のそれぞれの物質の活量である。 R はガス定数, T は絶対温度を示す。

平衡状態においては $\Delta F = 0$ なるゆえ

$$-\Delta F^\circ = RT \ln \frac{\alpha_c'^c \cdot \alpha_d'^d}{\alpha_a'^a \cdot \alpha_b'^b} \quad (5-6)$$

$$= RT \ln K_c \quad (5-6)'$$

ここに, $\alpha_a', \alpha_b', \alpha_c', \alpha_d'$ は平衡状態におけるそれぞれの物質の活量を示す。 K_c は平衡定数である。

反応に伴なう自由エネルギーの減少量を電気的工作として取出し得る場合は,

$$\Delta F = -nFE \quad (5-7)$$

であらわされる。ここに n はイオン価, F はファラデー定数, E は起電力である。

したがって(5-5)式は,

$$nFE = \Delta F^\circ - RT \ln \frac{\alpha_c^c \cdot \alpha_b^d}{\alpha_a^a \cdot \alpha_b^b}$$

$$E = \frac{RT}{nF} \left\{ \ln K_c - \ln \frac{\alpha_c^c \cdot \alpha_b^d}{\alpha_a^a \cdot \alpha_b^b} \right\} \quad (5-8)$$

(5-8) 式となる。標準濃度に対しては

$$E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K_c \quad (5-9)$$

となる。

先に示した, $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{X}_2 | \text{X}^- || \text{Hg}_2^{++} | \text{Hg}$, なる電池においては,
(5-3) 式にて示した反応は,



であるから, (5-9) 式に対しては

$$E^\circ = \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Hg}_2\text{X}_2]}{[\text{Hg}_2^{++}][\text{X}^-]^2} = \frac{RT}{2F} \ln K_c \quad (5-10)$$

となる。ここに $[\text{Hg}_2^{++}]$, $[\text{X}^-]$ および $[\text{Hg}_2\text{X}_2]$ は平衡濃度を示す。
 $[\text{Hg}_2\text{X}_2]$ が固相である場合は

$$\begin{aligned} E^\circ &= -\frac{RT}{nF} \ln [\text{Hg}_2^{++}][\text{X}^-]^2 \\ &= -\frac{RT}{nF} \ln L \end{aligned} \quad (5-11)$$

となり, 上記電池の E° を測定すれば L を求めることができる。こ
こに L はザンセート水銀の解離定数である。

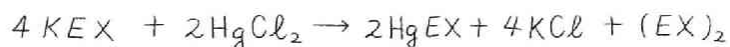
5-4 ザンセート水銀生成の自由エネルギー変化, ザンセート 水銀の解離定数

(1) 試料および測定法

試料として用いた水銀は前述のように常法の精製法にしたがって
精製した。すなわち空気酸化, 稀硝酸液中での処理および減圧蒸溜
2 回行なったものを使用した。ザンセートについても同様前述のよ
うに合成精製したものでポタシウムエチルザンセート, ポタシウム
イソプロピルザンセート, およびポタシウムアミルザンセートの3

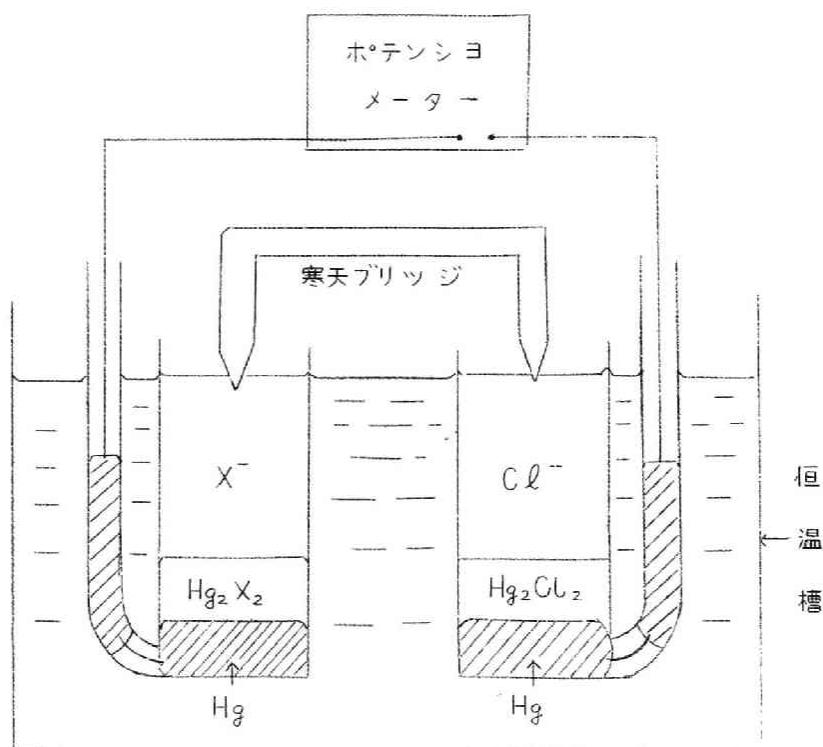
種を使用した。

ザンセート水銀の合成法については鎌田²⁾が詳しく述べている。反応の一例は次のようである。



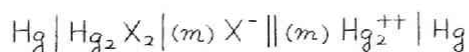
ここに KEX はポタシウム・エチルザンセート, $HgEX$ はエチルザンセート水銀, および $(EX)_2$ はジキサントゲンである。製法は水銀塩の水溶液 ($HgCl_2$ の 10^{-2} モル濃度) に計算量のザンセートを固体のまゝ加えて合成した。

電極電位の測定はサキ-1 図に示すように、水銀電極と飽和カロメル電極 (KCl 飽和) とを用い、両極間の電位差は横河製 $P-I$ 型ポテンシオメータを使用して測定した。



第 5-1 図 電池の起電力測定装置図 (X^- はポタシウムエチルザンセート Cl^- は塩化カリ、寒天ブリッジは 塩化カリ使用)

求める電池は先に示した,



であるが, $\text{Hg} | \text{Hg}_2^{++}$ の半電池の標準単極電位は精確に求められている。Bockris および Herringshaw³⁾ によれば $+0.798 \pm 0.001\text{V}$ (25°C) の値をとる。

本研究において測定した電位差はオ5-1図に示したように, $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{X}_2 | \text{X}^-$ のザンセート水銀電極 とカロメル電極とを組合せた場合のものである。測定されたカロメル電極に対する電位差から, ザンセート水銀電極の水素電極に対する電位差が求められる。飽和カロメル電極の水素電極に対する電位は,

$$\begin{aligned} E_{\text{Cal. sat. KCl}}^H &= 0.2603 - 0.00055t \quad (0^\circ \sim 16^\circ\text{C}) \\ &= 0.2490 - 0.00065t \quad (16^\circ \sim 40^\circ\text{C}) \\ &= 0.2359 - 0.00069t \quad (40^\circ \sim 50^\circ\text{C}) \end{aligned}$$

である。tは温度をあらわす。⁴⁾

ザンセート水銀電極の標準単極電位と水銀電極 $\text{Hg} | \text{Hg}_2^{++}$ の標準単極電位との間の電位差が電池, $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{X}_2 | \text{X}^- || \text{Hg}_2^{++} | \text{Hg}$, の標準起電力を示すことになる。

(2) 電池の標準起電力

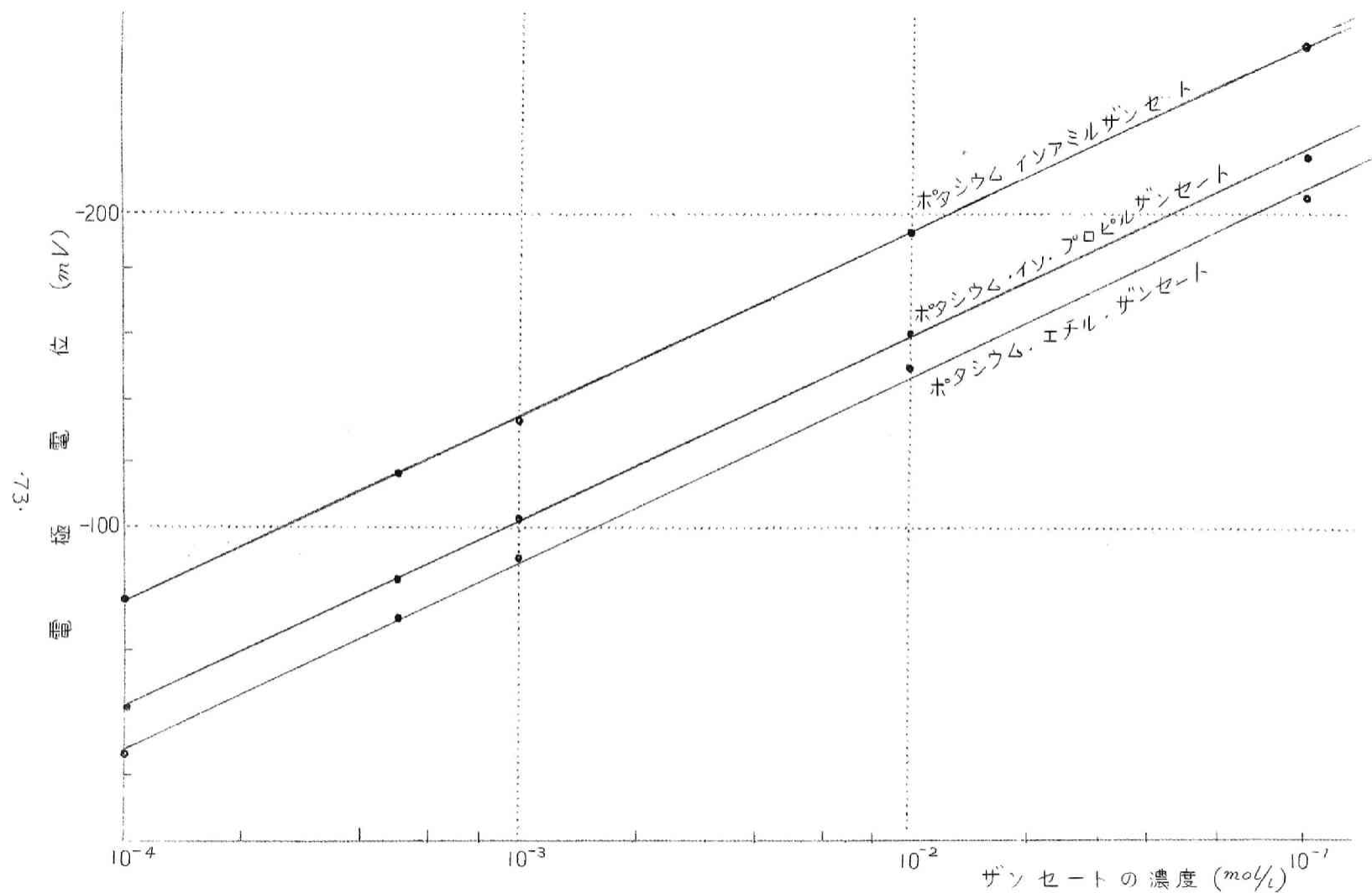
ザンセート水銀電極の飽和カロメル電極に対する電位差をザンセートの濃度を変化せしめた場合について測定し, その結果から水素電極に対するザンセート水銀電極の電位差を恒温 25°C において求めた結果はオ5-2図に示すようである。

オ5-2図の結果より, ザンセートの濃度変化にともない, 電位は直線的に変化することが認められる。濃度と電位差との関係について実験式を求めると, ポタシウム・イソ・アミルザンセートについては,

$$E_h = -0.3061 - 0.0569 \log [\text{X}^-] \quad (5-12)$$

ポタシウム, イソプロピルザンセートについては,

$$E_h = -0.2765 - 0.0586 \log [\text{X}^-] \quad (5-13)$$



第5-2図 ザンセート水銀電極の電位 (25°C)

ポタシウム，エチルザンセートについては，

$$E_h = -0.2674 - 0.0598 \log \{X^-\} \quad (5-14)$$

である。ここに $\{X^-\}$ の単位は mol/l である。

オ5-2図の結果から，電池， $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{X}_2 | mX^- || \text{Hg}_2^{++} (\alpha=1) | \text{Hg}$ における電位差を示すとオ5-3図のようである。

$\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{X}_2 | X^- || \text{Hg}_2^{++} | \text{Hg}$ ，なる電池の電位差（起電力）は先に示した(5-10)式，すなわち

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{Hg}_2\text{X}_2)}{(\text{Hg}_2^{++})(X^-)^2}$$

で示される。いま水銀電極において $\{\text{Hg}_2^{++}\}$ を標準濃度にとれば，

$$\begin{aligned} E &= E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \{X^-\} \\ &= E^\circ + 2.3026 \frac{RT}{F} \log \{X^-\} \end{aligned} \quad (5-15)$$

で示される。(5-15)式で示される直線の勾配は

$$2.3026 \frac{RT}{F} = 0.0591$$

となり，(5-12)式～(5-14)式で示された実験式の勾配と極めてよく一致する。

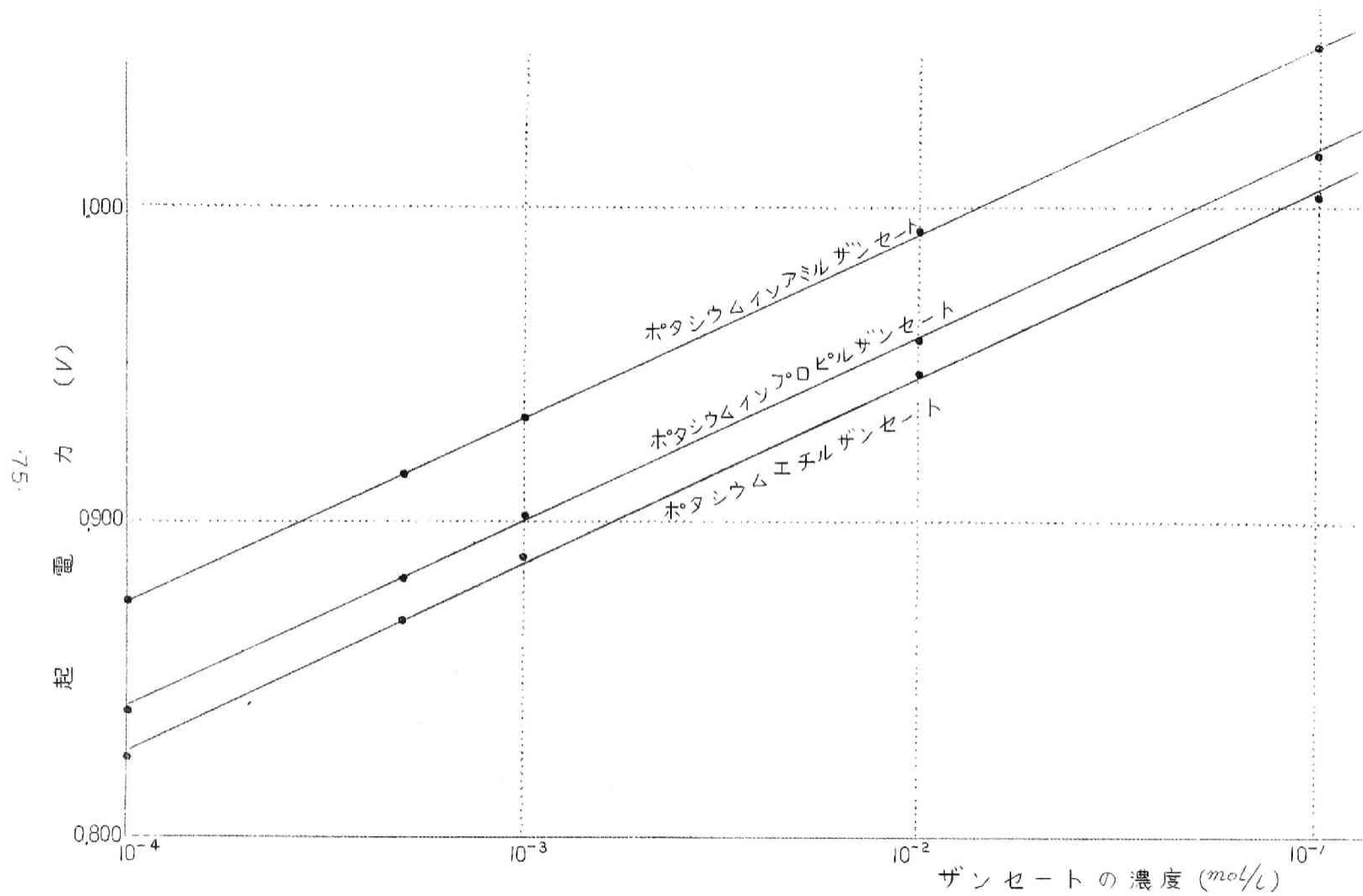
(5-15)式で示されるザンセート水銀生成の電池の標準起電力を求めるには，いまザンセートのイオンの活量を a ，ザンセートの濃度を m ，活量係数を γ で示すと次式が成立する。

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln a = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \gamma m$$

変形すると次式をうる。

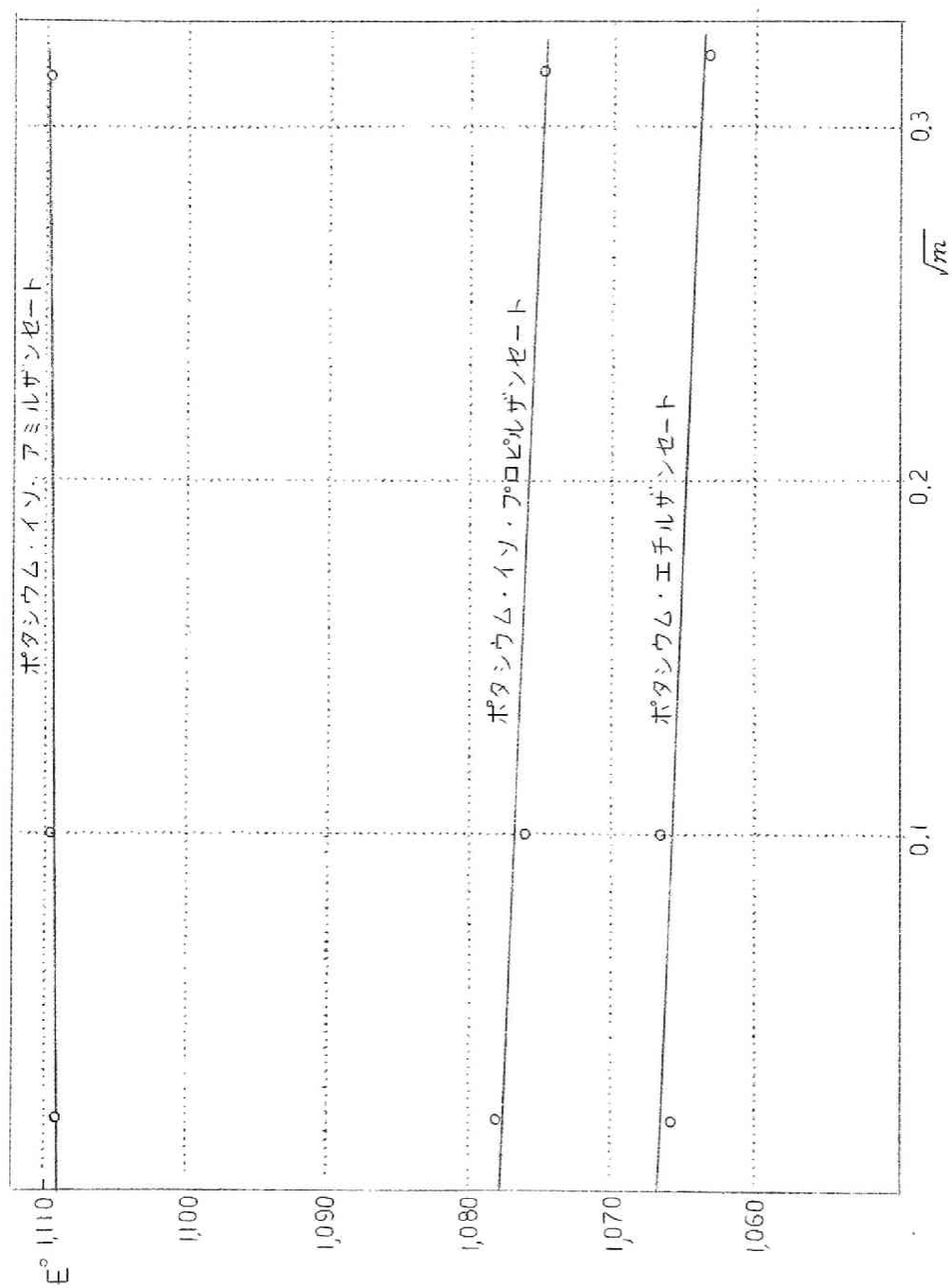
$$E + \frac{RT}{F} \ln m = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \gamma \quad (5-16)$$

(5-16)式の左辺は実測し計算しうる量である。したがってこの式の左辺の量を \sqrt{m} に対してプロットし， $m=0$ における切片をとれば E° の値を与える。これは $m=0$ において活量係数は1になる



第5-3図 $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{X}_2|\text{X}^-||\text{Hg}_2^{++}(\alpha=1)|\text{Hg}$ の起電力

からである。本実験の結果について適用するとカ5-4図のようである。



第5-4図 E° および \sqrt{m} のプロット

表5-4図に示すプロットより、電池、 $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{X}_2|\text{X}^-||\text{Hg}_2^{++}|\text{Hg}$ 、に対する E° の値を各ゼンセートについて求めれば、ポタシウムイソアミルゼンセートの場合は $E^\circ = 1.109\text{V}$ 、ポタシウムイソプロピルゼンセートの場合は $E^\circ = 1.078\text{V}$ 、ポタシウムエチルゼンセートの場合は $E^\circ = 1.066\text{V}$ であることを決定した。

(3) ゼンセート水銀生成にともなう自由エネルギーの変化および解離定数

ゼンセート水銀生成に伴う標準自由エネルギーの変化は、ゼンセート水銀の生成反応を利用した電池、 $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{X}_2|\text{X}^-||\text{Hg}_2^{++}|\text{Hg}$ 、の標準起電力が求められると、

$$\Delta F^\circ = -nFE^\circ$$

なる関係より算出することが可能である。

また、解離定数は(5-11)式の関係式

$$E^\circ = -\frac{RT}{nF} \ln L$$

より求められる。

ゼンセート水銀生成反応における標準自由エネルギー変化およびゼンセート水銀の解離定数を求めた結果は表5-1表のようである。

第 5 - 1 表 - 1

	標準起電力 $E^\circ(\text{volt})$ $2\text{Hg}^{++} + 2\text{X}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{X}_2$	解 離 定 数 $(\text{Hg}_2^{++})(\text{X}^-)^2 = L$	
エチルゼンセート 水 銀	1.066	1×10^{-36}	* 1.0×10^{-38}
イソプロピルゼン セート水銀	1.078	4×10^{-37}	
イソアミルゼン セート水銀	1.109	4×10^{-38}	* 3.9×10^{-41}

* Salamy, Nixon による値

第 5 - 1 表 - 2

	標準自由エネルギーの変化 $\Delta F^\circ (\text{cal})$ $\text{Hg}_2^{++} + 2\text{X}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{X}_2$
エチルザンセート水銀	-4.91×10^4
イソプロピルザンセート水銀	-4.97×10^4
イソアミルザンセート水銀	-5.11×10^4

表 5-1 表に示されているように、ザンセート水銀の解離定数はイソアミルザンセート水銀がもっとも小さく、エチルザンセート水銀がもっとも大である。
Salamy と Nixon⁵⁾ がザンセート水銀の解

離定数について報告している。その値も表 5-1 表に併記した。

Salamy と Nixon の値と著者との値とを比較するとかなり良く一致していることが認められる。表 5-1 表の結果より、ザンセート水銀は極めて難溶性であり、生成反応も極めて容易に行われるものと考えられる。

5-5 反 応 熱

熱力学より導かれる反応熱と自由エネルギーとの関係を示す Gibbs-Helmholtz の式は次式で示される。

$$\Delta F = \Delta H + T \left(\frac{\partial(\Delta F)}{\partial T} \right)_p \quad (5-17)$$

ここに ΔF は自由エネルギーの変化、 ΔH は反応熱、 T は絶対温度をあらわす。(5-17) 式より、状態変化にともなって生ずる ΔF の値と、 ΔF の温度変化がわかれば反応にともなって生ずる ΔH の値を求めることが可能である。

状態変化にともなって生ずる ΔF の値が電気的仕事として取出しうる場合は、 $\Delta F = -nFE$ の関係が成立するから、(5-17) 式は

$$\begin{aligned} -nFE &= \Delta H - nFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \\ \therefore \Delta H &= -nF \left\{ E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right\} \quad (5-18) \end{aligned}$$

となる。 ΔH を cal/mol 、 E を volt であらわすと、

$$\Delta H = -23060n \left[E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right] \quad (5-19)$$

である。(5-19)式から E および $\frac{\partial E}{\partial T}$ がわかれば反応熱を計算することができる。

系 I の電池, $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{X}_2 | \text{X}^- || \text{Hg}_2^{++} (\alpha=1) | \text{Hg}$, について, ザンセート濃度 1 mol/l の場合の反応熱を求めた結果は表 5-2 表のようである。

第 5 - 2 表

	$\frac{\partial(\Delta E)}{\partial T}$	反 応 熱 $\Delta H (\text{Cal/mol})$ Hg_2X_2
ポタシウム エチルザンセート	-3.9×10^{-4}	-5.46×10^4
ポタシウムイソ プロピルザンセート	-4.2×10^{-4}	-5.53×10^4
ポタシウムイソ アミルザンセート	-4.3×10^{-4}	-5.68×10^4

ザンセート水銀電極とカロメル電極とを組合せた場合の温度係数 $(\frac{\partial E}{\partial T})_p$ を求めると, この係数は標準に用いたカロメル電極の温度係数 $(\frac{\partial E'}{\partial T})_p$ とザンセート水銀電極の温度係数 $(\frac{\partial E''}{\partial T})_p$ との総合された温度係数を示すことになる。したがってザンセート水銀電極の温度係数は次式で示される。

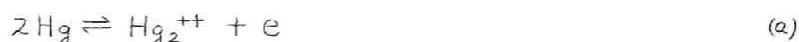
$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial E'}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial E''}{\partial T} \right)_p \quad (5-20)$$

また $\text{Hg} | \text{Hg}_2^{++}$ の標準単極電位の温度係数を知る必要がある。この温度係数は電極反応のエントロピーから熱力学的に求めることができる。⁶⁾⁷⁾ 本実験では 0.56×10^{-5} として計算を行なった*。

表 5-2 表から電池; $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{X}_2 | \text{X}^- || \text{Hg}_2^{++} | \text{Hg}$, の温度係数, $\frac{\partial E}{\partial T}$, については, エチルザンセートがもっとも温度変化が少なく, イソアミルザンセートがもっとも大である。またすべての温度係数は $(\frac{\partial E}{\partial T})_p < 0$ であり, ザンセート水銀の生成反応は発熱的な反応

と考えられる。

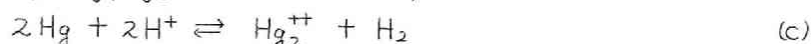
* $\text{Hg}|\text{Hg}_2^{++}$ の電極反応は、



により示される。しかるに、一般に熱力学的数値は水素電極を標準として決定されている。したがって



の反応より、 $\text{Hg}|\text{Hg}_2^{++}$ の電極反応には、(a) および (b) 式から



(c) 式なる反応のエントロピー変化を考える必要がある。

各成分のエントロピー $\Delta S_{\text{Hg}}^\circ$, $\Delta S_{\text{Hg}_2^{++}}^\circ$, $\Delta S_{\text{H}^+}^\circ$, $\Delta S_{\text{H}_2}^\circ$ より (c) 式の反応におけるエントロピー変化 ΔS° は

$$\Delta S^\circ = \Delta S_{\text{Hg}_2^{++}}^\circ + \Delta S_{\text{H}_2}^\circ - 2\Delta S_{\text{Hg}}^\circ - 2\Delta S_{\text{H}^+}^\circ \quad (d)$$

である。したがって $\text{Hg}|\text{Hg}_2^{++}$ の温度変化は、

$$\frac{\partial E}{\partial T} = \frac{1}{nF} \left(\frac{\partial E^\circ}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta S^\circ}{23060n} \quad (e)$$

より求めることができる。

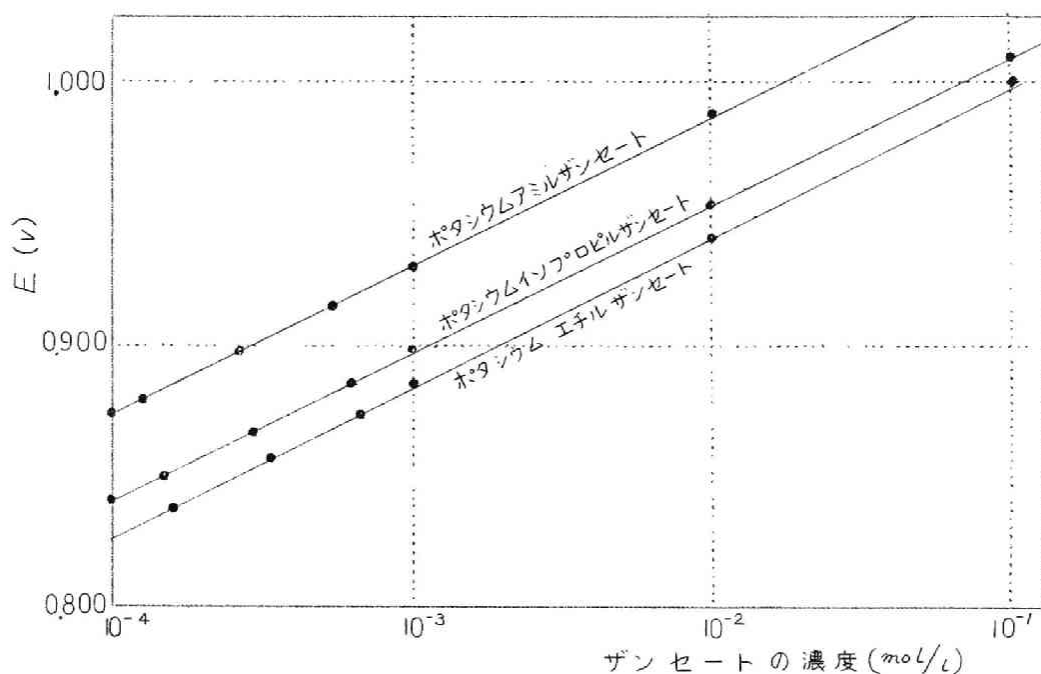
5-6 水銀界面におけるザンセートの反応に関する考察

以上、ザンセートと水銀との反応について、ザンセート水銀生成の化学反応を利用した電池を組立て、検討を行なった。

その結果ザンセートと水銀との反応において、反応に伴う自由エネルギーの変化ならびに反応熱はともに大であることが明らかにされ、したがってザンセートと水銀との反応は容易に起りうることが推察される。

さきの図 5-3 図に示したザンセート濃度の変化と起電力との関係はザンセート水銀電極、 $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{X}_2|\text{X}^-$ とカロメル電極との電位差を測定し、その結果より $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{X}_2|\text{X}^-||\text{Hg}_2^{++}|\text{Hg}$ の電池について求めた結果である。

つぎに、ザンセート水溶液に接した水銀とカロメル電極との電位差を測定し、電池 $\text{Hg} | (m) \text{X}^- || \text{Hg}_2^{++} (\alpha=1) | \text{Hg}$ の起電力とザンセート濃度との関係を求めた結果は次の図に示すようである。



第5-5図 $\text{Hg} | (m) \text{X}^- || \text{Hg}_2^{++} (\alpha=1) | \text{Hg}$ の起電力

次の図と次の図の結果とを比較すれば、測定の範囲内において電極電位の値は完全に一致している。

一般に水銀界面にザンセート水銀が生成する場合、電位に対する式は、

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Hg}_2 \text{X}_2]}{[\text{Hg}_2^{++}][\text{X}^-]^2} \quad (5-21)$$

$$= E'_1 - \frac{RT}{2F} \ln [\text{Hg}_2 \text{X}_2] + \frac{RT}{F} \ln [\text{X}^-] \quad (5-21')$$

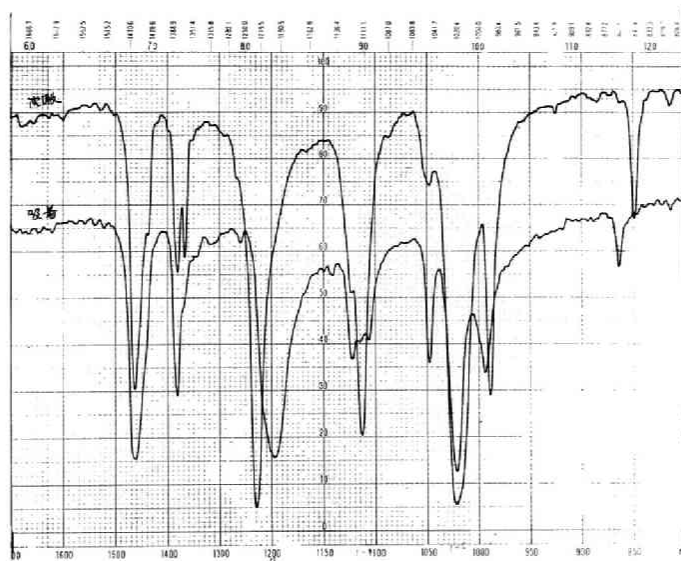
で示される、

(5-21)'式において $[\text{Hg}_2 \text{X}_2]$ の濃度がほとんど一定と考えられるような、安定した状態の電位は $[\text{X}^-]$ の濃度により決定されることになり、 E を $\log [\text{X}^-]$ に対してプロットすれば直線関係がえられる。

測定の結果によれば、 $\text{Hg}(m) \text{X}^- \parallel \text{Hg}_2^{++} | \text{Hg}_1$ における E と $\log(X^-)$ との関係はオスター図からも明らかなように直線関係が成立している。

$\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{X}_2 | \text{X}^- \parallel \text{Hg}_2^{++} | \text{Hg}_1$ および $\text{Hg} | \text{X}^- \parallel \text{Hg}_2^{++} | \text{Hg}$ の電位は完全に一致しており、かつ E と $\log(X^-)$ との関係において Nernst の直線関係が成立していることから、ザンセート水溶液に浸漬した Hg 電極の表面には、この濃度範囲においては充分安定な Hg_2X_2 の成層が存在するものと考えられる。

なお、実際にザンセート溶液に水銀を浸漬した場合水銀表面には白い薄膜の生成が認められるが、人工的に沈澱せしめたザンセート水銀と水銀表面に生成する白い反応生成物が同一物であるかどうかを赤外吸収スペクトルにより検討した。オスター図は人工的に沈澱生成せしめたザンセート水銀および 10^{-2}mol ザンセート溶液に浸漬して水銀表面に生成した反応生成物の赤外吸収スペクトルとを併せて示したものである。



第 5-6 図 水銀表面に生成した反応生成物および
ザンセート水銀の赤外吸収スペクトル

この結果から、ザンセート水銀に特有な $C=S$ および $C-O$ の吸収はどちらも認められ、かつ波長も一致していることより、ザンセート溶液中に浸漬した水銀表面にはザンセート水銀の生成することを確認した。

5-7 結 言

水銀に対するザンセートの反応を、ザンセート水銀生成の化学変化を利用した電池、 $Hg|Hg_2X_2|X^-||Hg_2^{++}|Hg$ を組立てて、ザンセート水銀生成の標準自由エネルギー変化、反応熱およびザンセート水銀の解離定数を求め、さらにザンセートの稀薄溶液におけるザンセートの水銀界面に対する反応を電気化学的に決定した。

ザンセート水銀の生成反応を利用した電池の標準起電力は、エチルザンセートの場合は $1.066 (volt)$ 、イソプロピルザンセートの場合は $1.078 (volt)$ 、イソアミルザンセートの場合は $1.109 (volt)$ であることを確めた。

ザンセート水銀の解離定数は、エチルザンセートについて 1×10^{-36} 、イソプロピルザンセートについては 4×10^{-37} 、イソアミルザンセートについては 4×10^{-38} である。

ザンセート水銀生成反応における標準自由エネルギーの変化を求めた結果は、エチルザンセートの場合は $-4.91 \times 10^4 (cal)$ 、イソプロピルザンセートの場合は $-4.97 \times 10^4 (cal)$ 、イソアミルザンセートの場合は $-5.11 \times 10^4 (cal)$ である。

ザンセート水銀生成の反応熱を求めた結果は、エチルザンセートについては $-5.46 \times 10^4 (cal/mol)$ 、イソプロピルザンセートについては $-5.53 \times 10^4 (cal/mol)$ 、イソアミルザンセートについては $-5.68 \times 10^4 (cal/mol)$ である。

以上の結果、ザンセート水銀生成反応における反応熱は極めて大であり、かつザンセート水銀は難溶性であるため、ザンセート溶液中に浸漬された水銀表面にはザンセート水銀の生成が容易になされることを推察した。

水銀表面上にザンセート水銀を人工的に置かない, $\text{Hg}|\text{X}^-||\text{Hg}_2^{++}|\text{Hg}$, の電池についてザンセートの濃度を変化した場合の起電力の変化を求め, 電池, $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{X}_2|\text{X}^-||\text{Hg}_2^{++}|\text{Hg}$, の起電力と比較しザンセート溶液に接する水銀界面の反応について検討を行なった。その結果, $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{X}_2|\text{X}^-||\text{Hg}_2^{++}|\text{Hg}$ および $\text{Hg}|\text{X}^-||\text{Hg}_2^{++}|\text{Hg}$ の電位は本研究の測定濃度範囲(ザンセート濃度 10^{-5} mol/l 以上)において完全に一致しており, かつ E と $\log(\text{X}^-)$ との関係において Nernst の直線関係の成立していることが認められ, 電気化学的観点から Hg 電極の表面には安定な Hg_2X_2 の成層の存在すべきことを考察した。

さらに, 人工的に沈澱生成せしめたザンセート水銀およびザンセート水溶液中に浸漬した水銀表面の反応生成物を赤外吸収スペクトルにより検討した結果両者は同一であることを確認しザンセート溶液中に浸漬した水銀表面にはザンセート水銀の生成することを明らかにした。

参 考 文 献

- 1) 水谷義之:「化学熱力学」, 丸善 p.348
- 2) 鎌田林平 北海道鉱山学会誌, 第14巻, 第4号, 128頁
(昭和33年)
- 3) J. O' M. Bockris, Herringshaw: *Discussion of Faraday Soc.*, 43, p.328(1947)
- 4) 武井 武.「実験電気化学」, 丸善, p.53 (昭和30年)
- 5) S. G. Salamy, J. C. Nixon: *Recent Development in Mineral Dressing* (1953) p.503
- 6) 電気化学協会編.「電気化学便覧」丸善, p.109 (昭和28年)
- 7) W. M. Latimer. *The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions*, Prentice-Hall. Inc., (1959) p.12

第6章 水銀ならびに硫化鉍物の浮遊性に対する pH の影響

6-1 結 言

浮遊選鉍において、鉍液の pH は鉍物の浮遊性に顕著な影響を与える。従来より鉍物の浮遊性と鉍液の pH との関係については、数多くの研究がなされている。Gaudin⁽¹⁾は pH 値 0~14 の pH 領域にわたって、数種の硫化鉍物ならびに酸化鉍物あるいは非金属鉍物について、捕収剤の種類を変え、鉍物の浮遊率に対する pH の影響を調べている。また山田教授は、各種の硫化鉍物すなわち黄鉄鉍⁽²⁾、磁硫鉄鉍⁽³⁾、閃亜鉛鉍⁽⁴⁾、方鉛鉍⁽⁵⁾、黄銅鉍⁽⁶⁾、紅閃亜鉛鉍⁽⁷⁾、硫砒鉄鉍⁽⁸⁾、硫砒銅鉍⁽⁹⁾、鉄閃亜鉛鉍⁽¹⁰⁾、輝安鉍⁽¹¹⁾、輝水鉛鉍⁽¹²⁾、斑銅鉍⁽¹³⁾、白鉄鉍⁽¹⁴⁾、辰砂⁽¹⁵⁾ などについて、主として捕収剤にエチルザンセートを使用し、それぞれの鉍物の浮遊性に対する pH の影響を浮選試験により調べている。Wark と Cox⁽⁶⁾は黄銅鉍、黄鉄鉍、方鉛鉍など多くの硫化鉍物を試料とし、Contact bubble 法により鉍物の浮遊、非浮遊を定め、捕収剤の濃度と浮遊臨界の pH 値との関係を実験的に求めている。何井教授⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾は非硫化鉍物すなわち石英、重晶石、方解石、灰重石、鉄マンガン重石について捕収剤にはドデシルアンモニウムアセテート、ソジウムドデシルベンゼンスルホネート、あるいはソジウムオレエートを用い、捕収剤の濃度と pH とが鉍物の浮遊性にあたえる影響を検討し、浮遊ならびに抑制の条件を明らかにしている。

以上のように、浮選において鉍液の pH は硫化鉍物、非硫化鉍物を問わず鉍物の浮遊性に顕著な影響を与えることが確かめられている。しかし浮遊選鉍においては、固-液界面の反応が未だ明らかにされていないため、鉍物の浮遊性に対する pH の影響が如何なる機構に基づいてあらわれるかについては現在全く明らかにされていない。

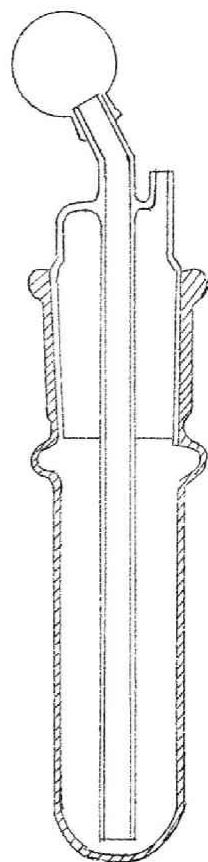
本章では、鉱物の浮遊性に対する pH の影響がいかなる機構に基づくかを明らかにする目的で、まず水銀ならびに硫化鉱物の浮遊性と pH との関係を求め、ついで水銀—ザンセート—OH⁻系ならびに硫化鉱物—ザンセート—OH⁻系における水銀ならびに硫化鉱物の電極電位を測定し電気化学的にザンセートイオンならびに水酸イオンが共存する場合の水銀ならびに硫化鉱物の界面反応を検討し、硫化鉱物の浮遊性に対する pH の影響、すなわち水酸イオンの抑制機構を考察した。

6-2 試料および測定方法

試料として用いた水銀は前述のように、空気酸化、稀硝酸溶液中での処理および減圧蒸溜2回を行なった精製水銀を使用した。天然の鉱物としては黄鉄鉱および方鉛鉱を試料とした。電極電位の測定に用いた試験片は次章に用いたように 15mm×6mm×3.5mm 程度の直方体に成型し、カーボランダムを用いてガラス板上で研磨し、さらに純水で良く洗滌し真空乾燥を実験直前まで行なったものを使用した。

鉱物の浮遊率の測定は Cooke⁽⁹⁾ が用いたバブルピックアップ法により行なった。測定に使用した装置は次図-1図に示すようである。これを恒温槽内に設置し、25°±0.5°C で測定を行なった。試料の粒度は 35~48 メッシュである。鉱粒に条件、付与する時間は余り短いと平衡に達していない恐れがあるため、電極電位あるいは吸着量の平衡時間とを考慮して約 60 分とした。浮遊率は pH 調節を行なわないザンセート溶液を使用した時の鉱粒の気泡に対する付着量を 100 として決めたものである。

水銀について行なった接触角の測定は、次章において述べた方法と同様にガラス製直方体セルに水



第6-1図 ピックアップ法に用いたセルの断面

銀および溶液を入れ、内径 2.5mm のガラス製細管により気泡を水銀界面に付着させて測定した。角度測定には遊動顕微鏡を用い付属の十字線を廻転して測定を行なった。

電極電位の測定は、前章 Fig. 3-3 図または Fig. 3-2 図に示したように水銀または鉍物を一方の電極とし対極には飽和カロメル電極を組み合わせ、電位は真空管電位計およびポテンシオメータを使用して行なった。本章の実験結果に挙げられている電極電位の値はすべて飽和カロメル電極に対する電位差である。

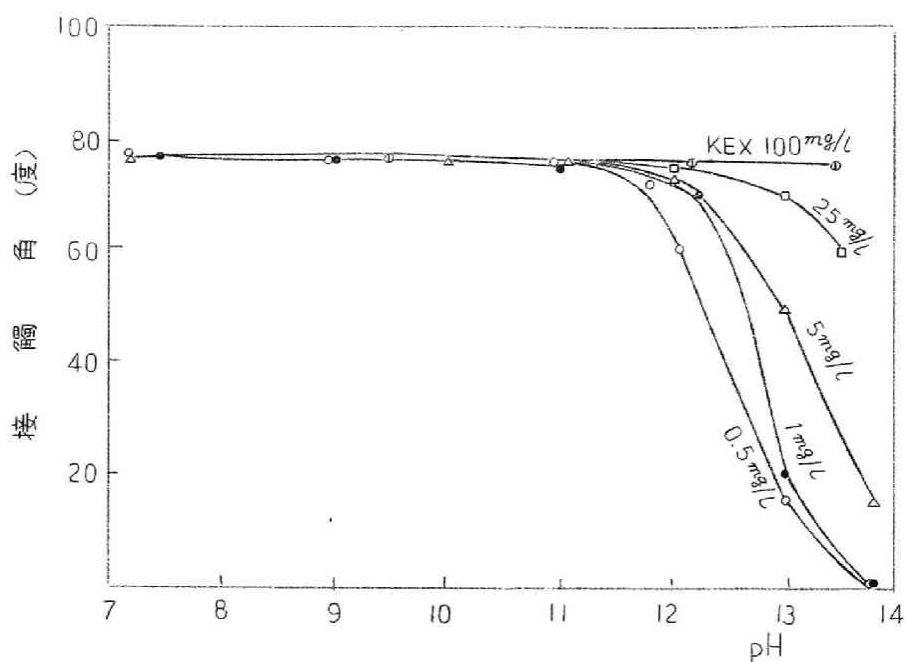
pH の測定には堀場製作所製 M-3 型 pH メータを使用した。電極はガラス電極である。pH の調製にはアルカリ性側に対してはすべて可性ソーダを使用した。また蒸留水は 10^{-6} mho 以下の電導度を有する純水である。

実験に使用したザンセートは研究室で合成したポタシウム・エチルザンセート、ポタンウムイソプロピルザンセートおよびポタシウムイソアミルザンセートである。これらは少量の純アセトンに溶かして濾過し不溶解物を除き、つぎにアセトン溶液に石油エーテルを加えてザンセートを再結晶する常法の精製法にしたがって精製したものである。

6-3 実験結果および考察

(1) 水銀—ザンセート— OH^- 系

水銀—ザンセート— OH^- 系においてポタシウムエチルザンセートを使用した時の水銀の接觸角に対する pH の影響を調べた結果は Fig. 6-2 図に示すようである。 Fig. 6-2 図に示されているように、接觸角は溶液の pH 値が大になると減少する傾向が認められる。すなわちザンセートの濃度が 0.5 mg/l のときは pH 値が約 11.8, 1 mg/l のときは pH 値が約 12.5, 2.5 mg/l のときは pH 値が約 12.5 になると接觸角は減少し始め、さらにそれ以上に pH 値が増大すると接觸角はかなり減少し、浮遊における抑制現象があらわれる。ザンセート濃度が 25 mg/l のときは、pH 値が 14 附近で接觸角が

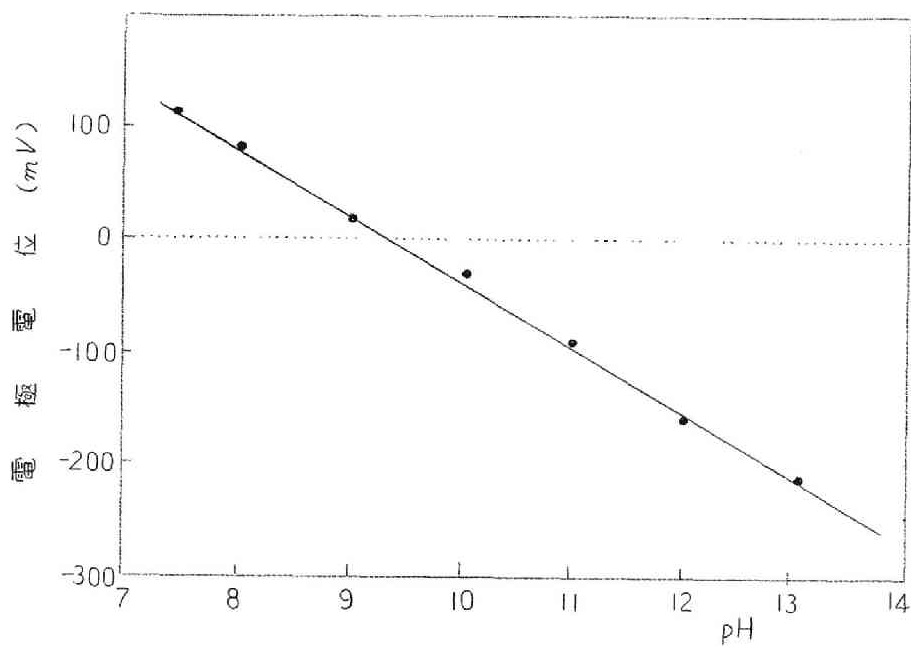


第 6-2 図 ポタシウムエチルザンセート(KEX)溶液の pH の変化による水銀の接觸角の変化

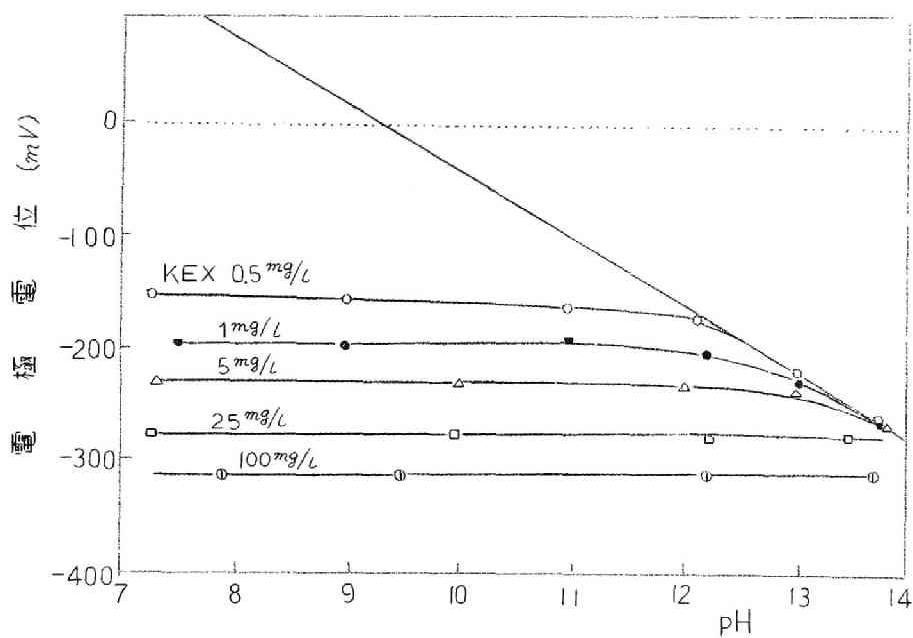
減少している。しかしザンセート濃度が 100 mg/l になると、接觸角の減少は pH の広い範囲において認められない。この結果から、ザンセートの濃度が小なる場合は比較的低い pH 値において水銀の溶液に対する接觸角は影響を受け、ザンセートの濃度が太なる場合は高い pH 値において影響を受けることが認められる。

つぎに、純水の pH を NaOH で調整し、pH の変化による水銀の電極電位の変化を測定した。その結果は第 6-3 図に示すようである。第 6-3 図に示されているように、水銀の電極電位は pH の変化により直線的に変化することが認められ、pH 値の増加により電極電位は負の方向に増大することが認められる。

つぎに、種々の濃度のポタシウムエチルザンセートの溶液について、pH を変化した場合の水銀の電極電位を測定した結果は第 6-4 図に示されている。第 6-4 図に示されているように、ポタシウムエチルザンセートの濃度 0.5 mg/l のときは溶液の pH



第 6 - 3 図 pH と水銀の電極電位



第 6 - 4 図 ポタシウムエチルザンセート溶液の pH の変化による水銀の電極電位 (KEX = ポタシウムエチルザンセート)

値が約 12, 1 mg/l のときは pH 値が約 12.5, 5 mg/l のときは pH 値が約 13, 25 mg/l のときは pH 値が約 14 までは pH 値の増加にかかわらず水銀の電極電位はほぼ一定値を示し, それ以上に pH 値が増加すれば水銀の電極電位は純水の pH のみを変化した場合の値を示して変化する。ポタシウムエチルザンセートの濃度が 100 mg/l のときは, pH の変化にかかわらず広い pH 領域においてほぼ一定値を示している。

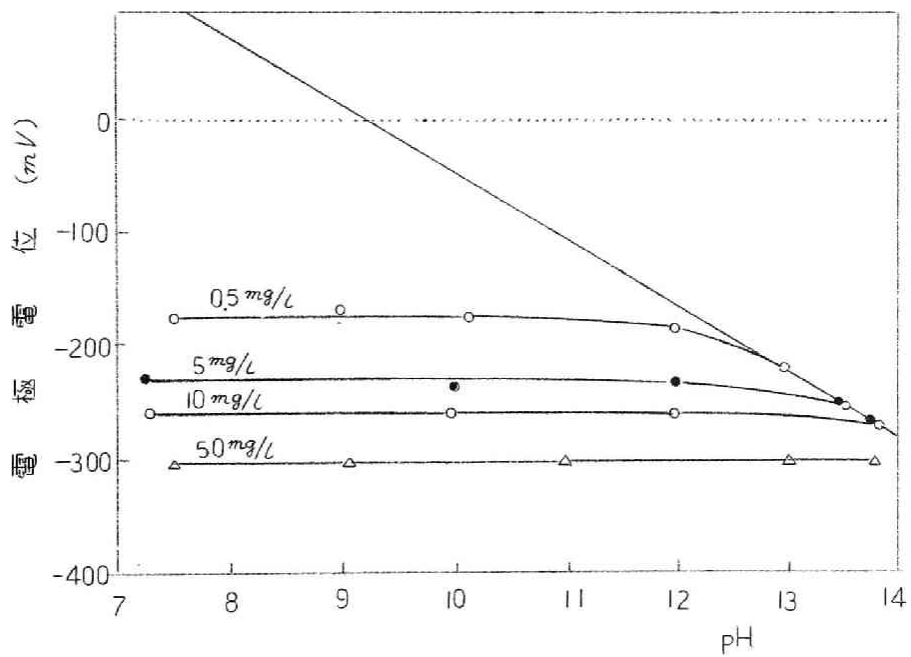
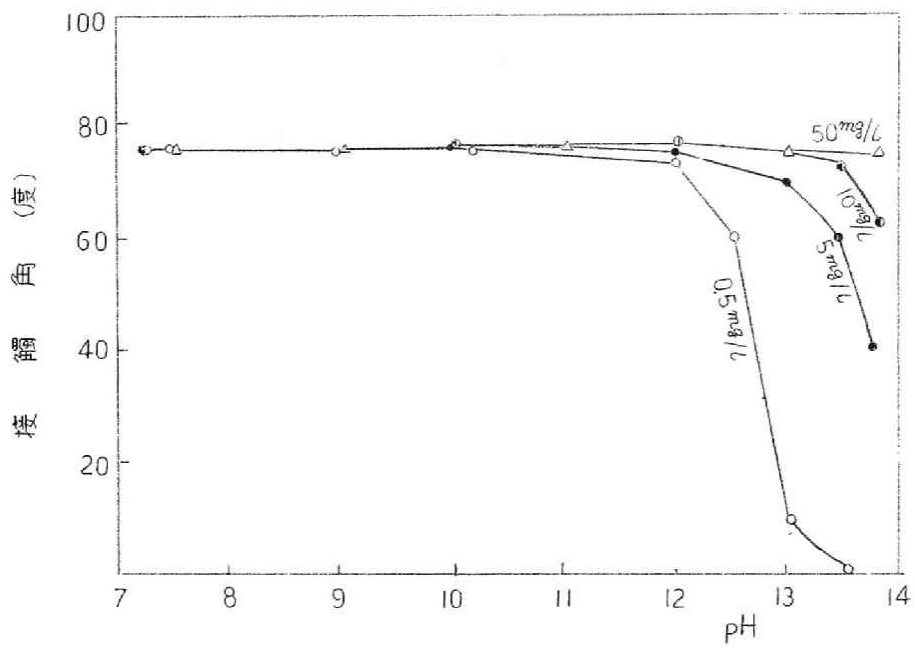
電極電位の測定結果から, ザンセート溶液の pH を変化したときの水銀の電極電位は, ザンセート濃度により定まるある一定の pH 値までは pH 値の増大にかかわらず一定の電位を示し, それ以上に pH 値が増大すれば水銀の電極電位は pH の変化にしたがい変化する事が認められ, ザンセートの濃度が稀薄な場合は水銀の電極電位は比較的低い pH 値において影響を受け, ザンセートの濃度が大なる場合は高い pH 値において影響を受けることが認められる。

図 6-2 および図 6-4 から, ザンセートイオンに基づくと考えられるほぼ一定の電極電位が pH の変化に基づくと考えられる電極電位に変わり始める pH 値付近で水銀の溶液に対する接触角も変化し減少する傾向が認められる。

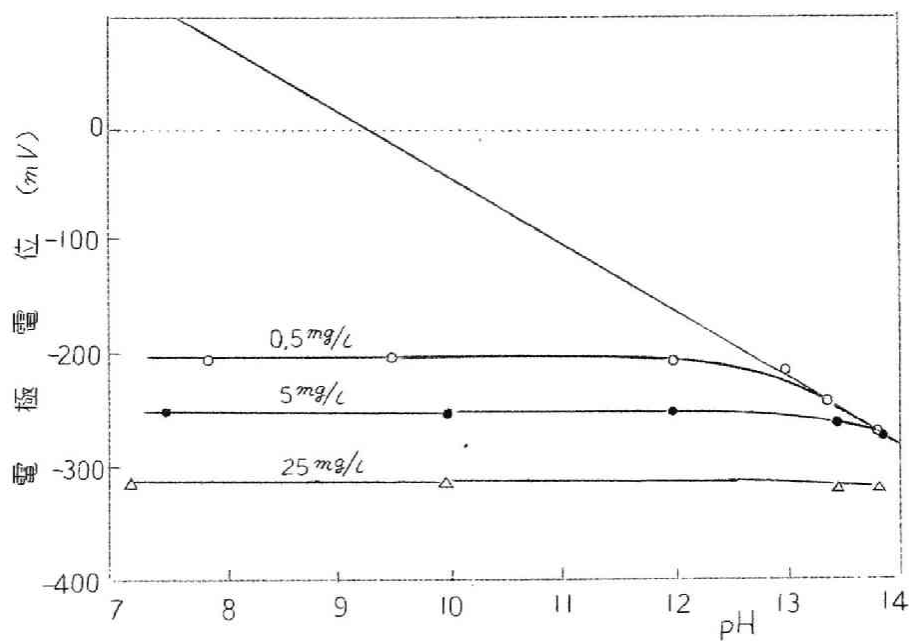
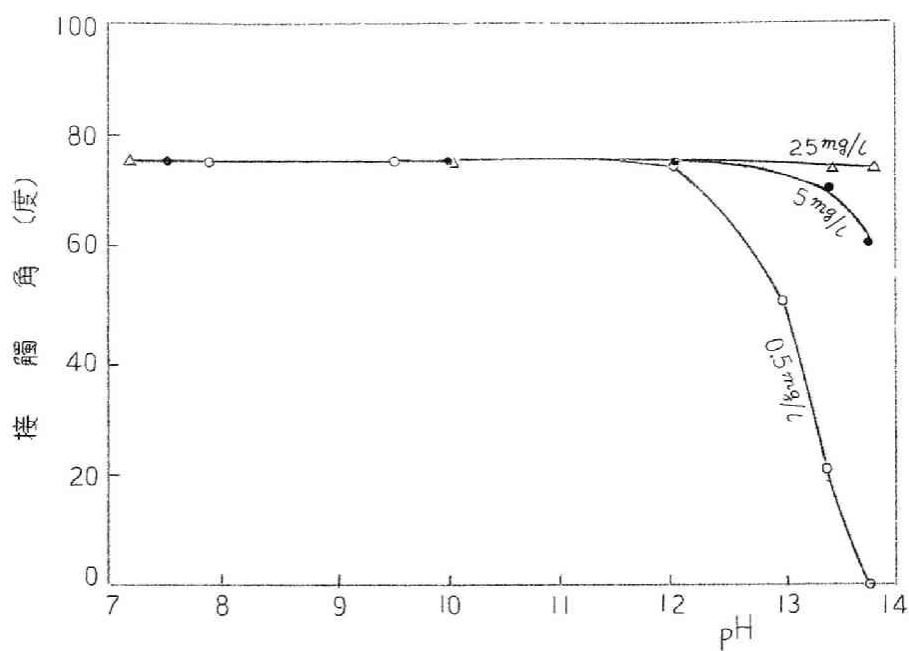
ポタシウムイソプロピルザンセート水溶液について同様に溶液の pH の変化による水銀の接触角ならびに水銀の電極電位の変化を測定した結果は図 6-5 に示す。またイソアミルザンセート水溶液について同様の測定を行なった結果については図 6-6 に示す。

図 6-5 および図 6-6 の結果は, 図 6-2 および図 6-4 に示されたポタシウムエチルザンセート水溶液について認められた結果と同様の傾向を示している。

以上のように, 水銀の接触角および電極電位がザンセートの濃度が小なる場合は低い pH 値で, ザンセート濃度が大なる場合は高い pH 値で影響を受けることは, 浮選における鉱粒の浮遊性がザンセートの濃度が小なる場合は低い pH 値によって著しい影響を受け, したがってザンセートの濃度の低い場合は比較的低い pH 値で抑制



第6-5図 ポタシウム・イソ・プロピルサート溶液の pH の変化による水銀の電極電位の変化および接触角の変化



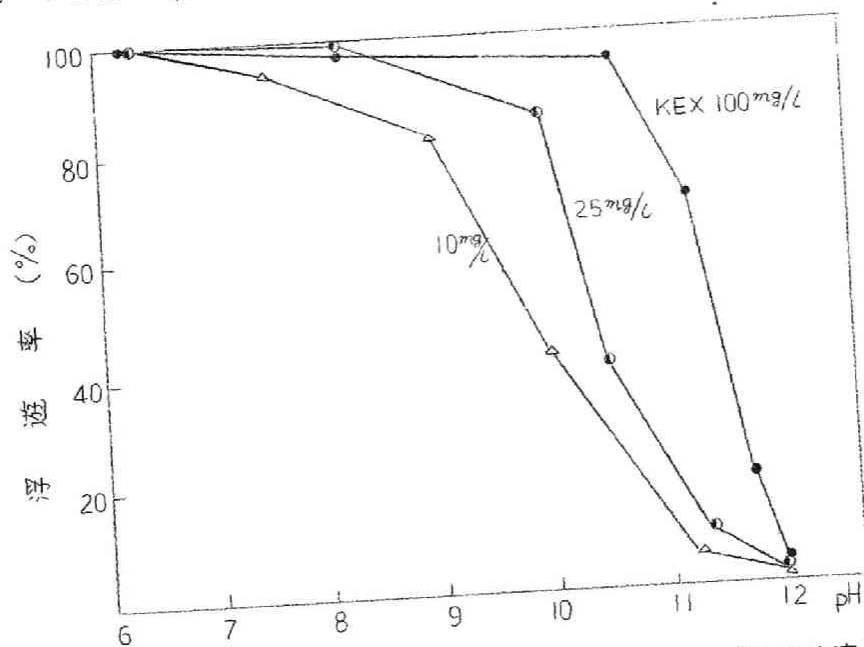
第 6-6 図 ポタシウム・イソ・アミルザンセート溶液の pH の変化による水銀の電極電位の変化および接触角の変化

され、ザンセートの濃度が高い場合は比較的高い pH 値でなければ抑制が困難であるということと密接な関連をもつものである。

(2) 硫化鉱物—ザンセート— OH^- 系

硫化鉱物としては黄鉄鉱および方鉛鉱を使用して水銀の場合と同様の実験を試みた。

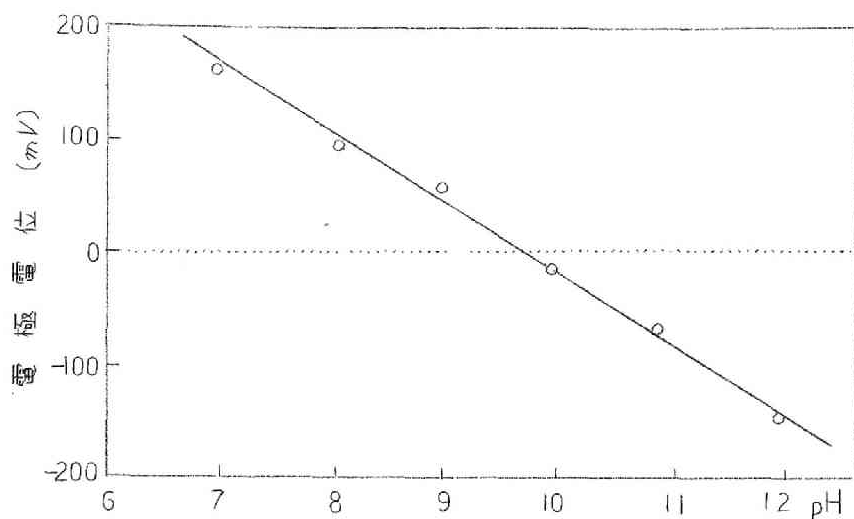
黄鉄鉱—ザンセート— OH^- 系について、ポタシウムエチルザンセートを使用した場合の黄鉄鉱の浮遊率を測定した結果は図 6-7 図に示すようである。浮遊率の測定結果からわかるように、ポタシウムエチルザンセートの濃度が 10 mg/L のときは pH 値が約 9, 25 mg/L のときは pH 値約 10, 100 mg/L のときは pH 値約 11 の



第 6-7 図 ポタシウムエチルザンセート (KEX) 溶液の pH の変化と黄鉄鉱の浮遊率

とき浮遊率が低下する。この結果は水銀—ザンセート— OH^- 系について水銀の接觸角を測定した場合の傾向と一致している。

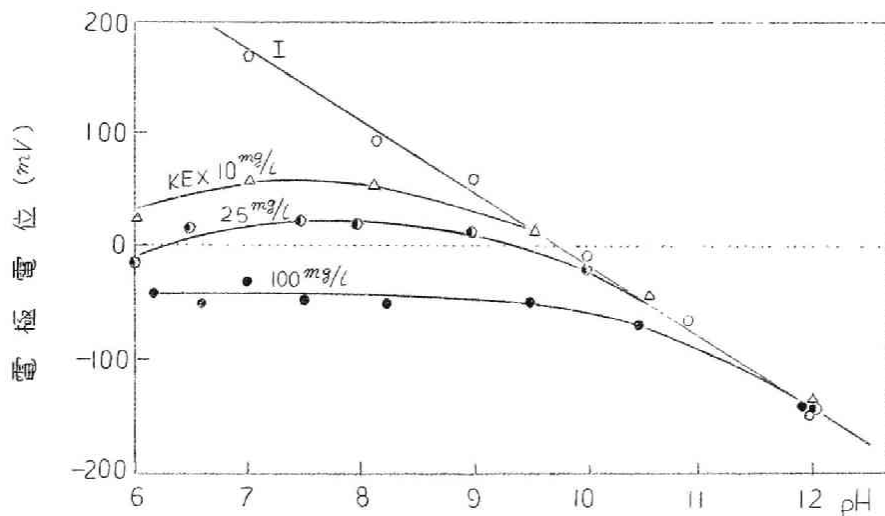
つぎに、黄鉄鉱を電極として、pH のみを変化したときの電極電位の変化を求めた結果は図 6-8 図のようである。図 6-8 図に示



第 6 - 8 図 pH 値と黄鉄鉱の電極電位

されているように、黄鉄鉱の電極電位は pH の変化により直線的に変化することが認められ、pH 値の増加により電極電位は負の方向に増大する。

ポタシウムエチルザンセートの濃度が 10 mg/L 、 25 mg/L および 100 mg/L について、それぞれの溶液の pH 値を種々変化させた場合の黄鉄鉱の電極電位は、図 6-9 に示すようである。すなわち、図 6-9 に示されている曲線について、線 I はザンセートを添加しない pH のみを変化した場合の黄鉄鉱の電極電位の変化を示すもので、図 6-8 に示した結果と同一のものである。ザンセートが 10 mg/L の溶液では pH 値が 6~8 の範囲では黄鉄鉱の電位はほぼ $+50\text{ mV}$ 前後を示し、pH の変化にかかわらずほぼ一定の値を示しているが、pH 値が 9 より大きな溶液になれば黄鉄鉱の電極電位には pH の影響があらわれて電位の値は低下し、さらに高い pH 領域においては、ザンセートを添加しない場合の電極電位すなわち曲線 I に示されている電極電位とほぼ一致して変化する。ザンセート濃度が 25 mg/L 、 100 mg/L の場合も、黄鉄鉱の電極電位は 10 mg/L の濃度の場合と同様な変化をする傾向が認められる。先に水銀-ザ

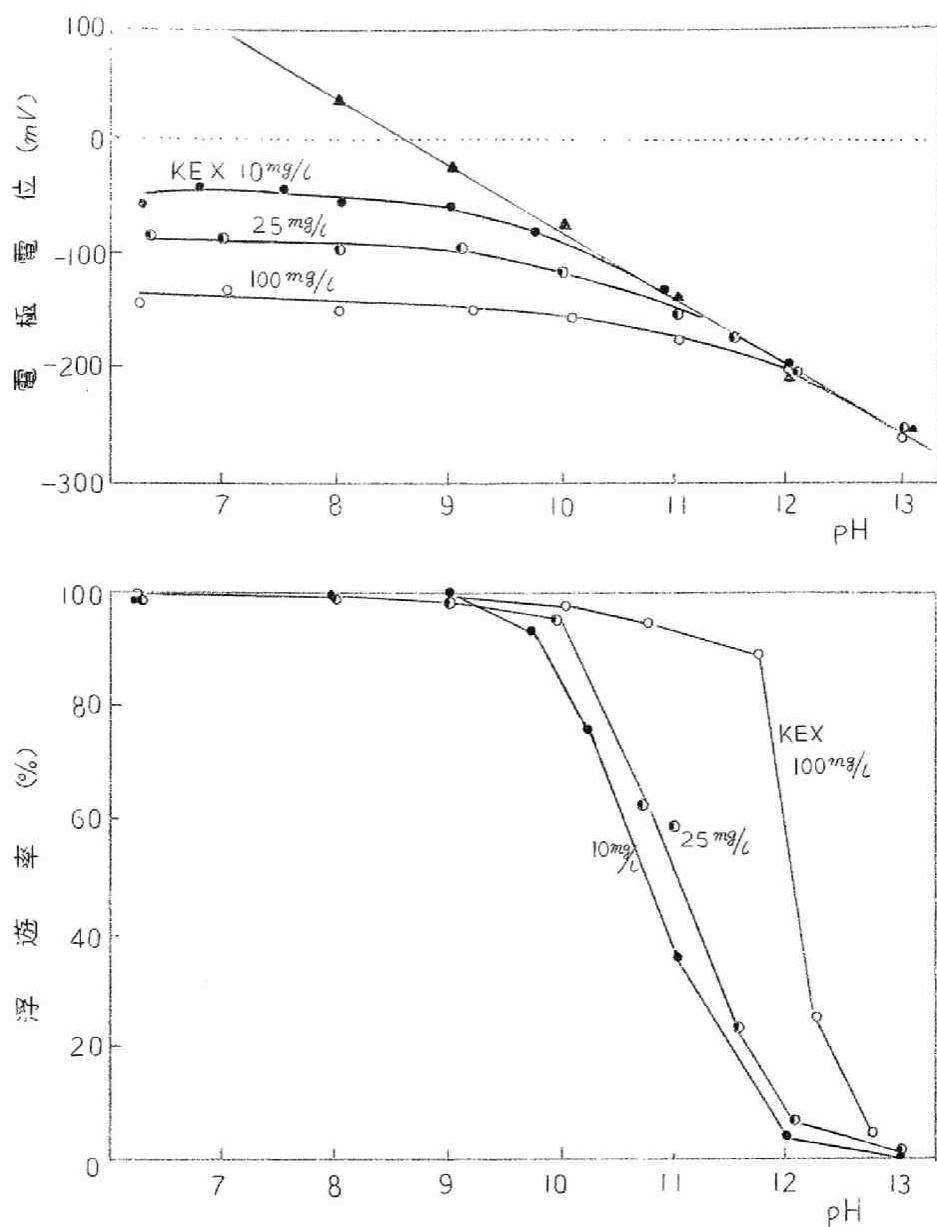


第6-9図 ポタシウムエチルザンセート(KEX) 溶液の pH 値を変化した場合の黄鉄鉱の電極電位

ンセート— OH^- 系において水銀の電極電位を測定した結果と一致している。以上のことから黄鉄鉱—ザンセート— OH^- 系についても、ザンセートの濃度が稀薄な場合は黄鉄鉱の電極電位は比較的低い pH 値において影響を受け、ザンセート濃度が大なる場合は高い pH 値において影響を受けることが認められる。

黄鉄鉱—ザンセート— OH^- 系における浮遊率および電極電位の測定結果、すなわち第6-7図および第6-9図を比較対照することより、黄鉄鉱の電極電位は溶液の pH 値がある一定の値をこえて大になればザンセートイオンにもとずくと考えられるほど一定の電極電位から、pH の変化にもとずくと考えられる電極電位にかわり、pH 値の増加とともに電極電位が変化し始める pH 値付近で黄鉄鉱の浮遊率も低下し始めることが認められる。

方鉛鉱を用いて、ポタシウムエチルザンセート溶液の pH 値の変化による方鉛鉱の電極電位ならびに浮遊率の測定を行なった結果は第6-10図に示すようである。この結果は、水銀ならびに黄鉄鉱により得られた結果と同一の傾向を示している。



第6-10図 ポタシウムエチルザンセート(KEX)溶液のpHの変化による方鉛鉱の電極電位と浮遊率

以上、水銀—ザンセート— OH^- 系で得られた結果から、水銀の電極電位はザンセートの濃度が稀薄な場合は、低いpH値から、ザンセートの濃度が高い場合は高いpH値からpHの変化により影響

を受け、水銀の電極電位が変化する pH 値で水銀の水に対する接觸角も変化することが確かめられた。一方天然の硫化鉱物についても電極電位の変化する pH 値から浮遊率の変化し始めることが確かめられ、pH の変化により硫化鉱物の浮遊性が抑制される現象と硫化鉱物の電極電位の変化とが一致することが明らかにされた。さらに水銀に対するザンセートならびに水酸イオンの反応が電子の授受の伴なう反応であると考えられることから、硫化鉱物界面に対するザンセートイオンならびに水酸イオンの反応もおそらく電子の授受の伴なう反応に支配されるものと推察され、鉱液の pH の変化による硫化鉱物の浮遊性の変化は、ザンセート濃度によって規制される pH 値以下においては硫化鉱物表面にザンセートイオンが優先的に反応し、その pH 値以上においては水酸イオンが硫化鉱物に優先的に反応するいわゆる競争反応に基づくものであると考えられる。

(3) 塩界浮遊条件

優先浮遊を行なう場合、対象鉱物が硫化鉱物であるかあるいは非硫化鉱物であるかを問わず、鉱液の pH を調節することにより分離回収の目的を達成し得ることが多い。すなわち、先に水銀あるいは黄鉄鉱、方鉛鉱で得られた結果に示されているように、捕収剤のそれぞれの濃度に対して、ある pH 値を境にして一方の pH 領域では鉱物は浮遊するが、他の側では浮遊しないという限界の pH 値が存在する、この限界の pH 値は浮遊塩界 pH 値といわれている。この捕収剤の濃度と塩界 pH 値との関係については Barsky, Wark, Gaudin らにより論じられている。Barsky²⁰⁾ は Wark および Cox²¹⁾ の研究結果を検討し、塩界浮遊曲線に沿って、水素イオン濃度と添加ザンセート濃度との積

$$[X^-] \times [H^+] = \text{一定} \quad (6-1)$$

が一定であることを指摘した。ここに $[X^-]$ と $[H^+]$ はそれぞれザンセートイオンと水素イオンの濃度を表わす。水溶液中では、

$$[H^+] \times [OH^-] = \text{一定} = 10^{-14} \quad (6-2)$$

であるから、(6-1)および(6-2)式から、

$$\frac{[X^-]}{[OH^-]} = \text{一定} \quad (6-3)$$

が導かれる。この関係は臨界曲線に対する Barsky の関係と云われている。この関係は臨界曲線における水酸イオン濃度とザンセートイオン濃度との関係は直線関係であることを示し、 $[X^-]/[OH^-]$ の値が(6-3)式の定数より大なる場合はザンセートが鉱物の表面に反応し、小さい場合には水酸イオンが鉱物表面に反応することを示すものである。

Barsky の関係が成立するものとすれば、臨界点における pH 値とザンセートイオン濃度との対数の関係は勾配が 1 になる直線になる。しかし実際に認められる関係について Gaudin²²⁾ は、

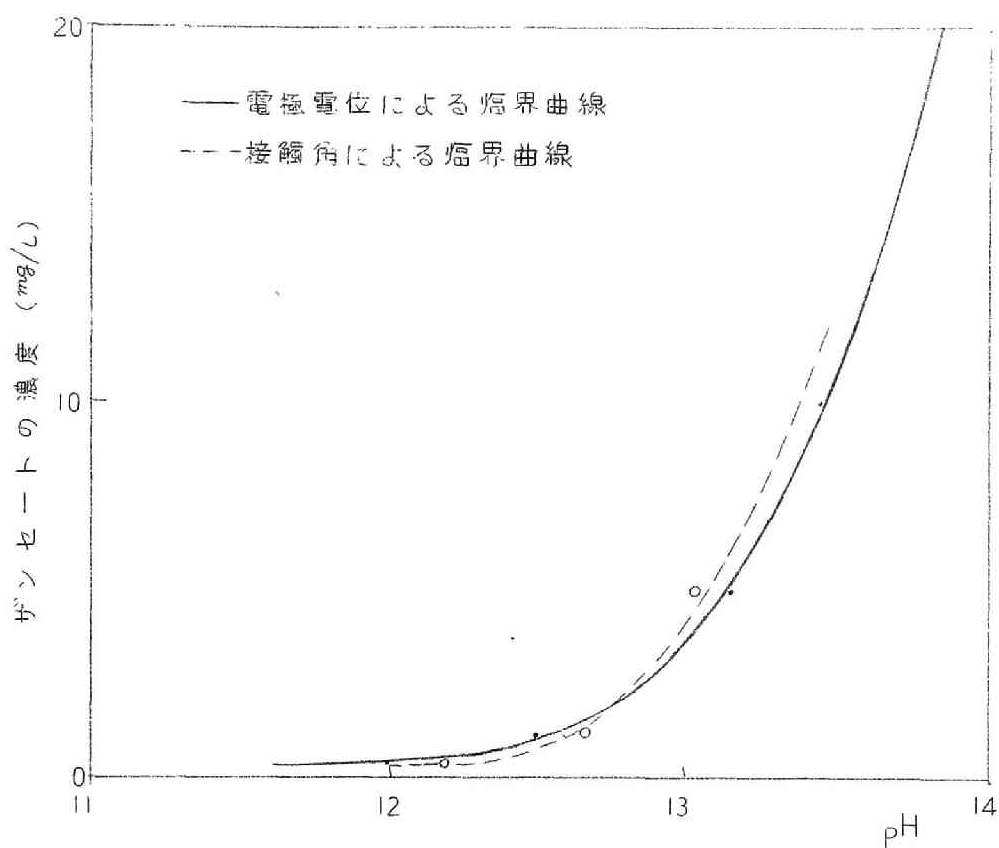
$$[X^-] = m [OH^-]^y \quad (6-4)$$

(6-4) 式で示されることを提唱している。ただし m , y は定数で y は一般に 1 より小なる値をとる。

以上は臨界浮遊条件についてなされた論議の主なものであるが、著者は臨界浮遊条件について検討を試みた、

i) 水銀に対する臨界曲線について

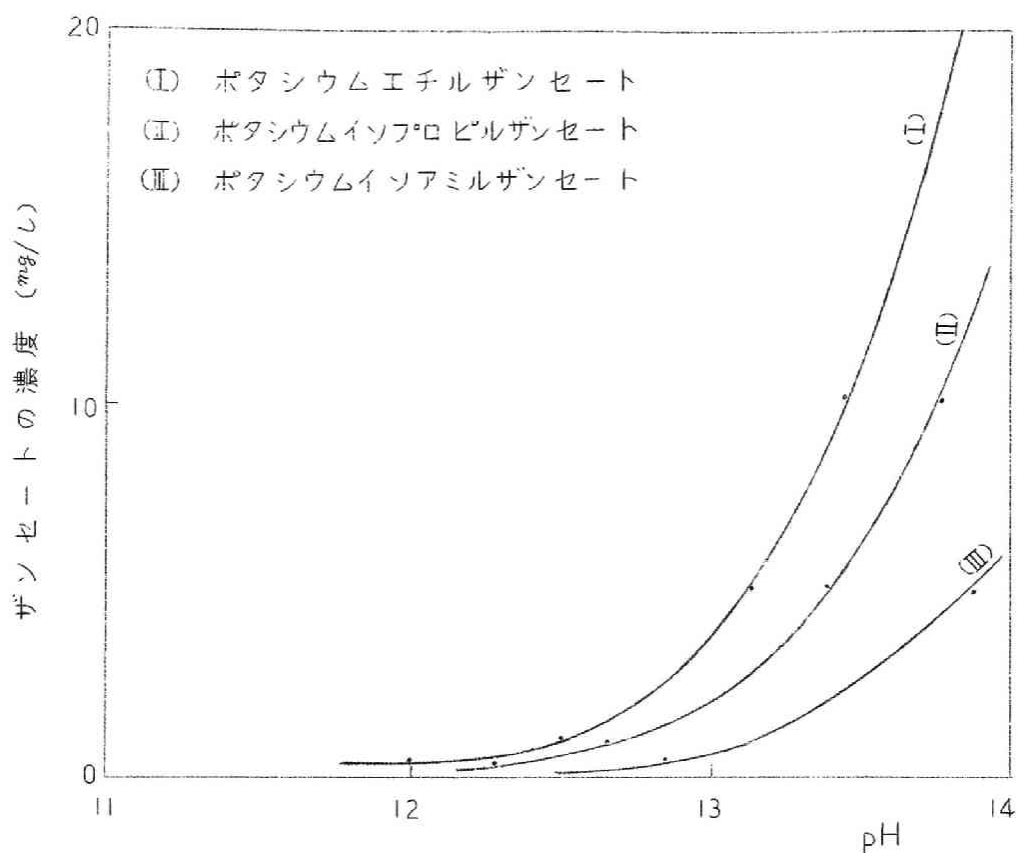
ポタンウムエチルザンセート水溶液の pH を変化させた時の水銀の電極電位および接觸角の測定結果から臨界曲線を求めると Fig. 6-11 のようである。ただし電極電位による臨界曲線はザンセートイオンに基づくと考えられる電位が pH の影響を受けて低下し、水酸イオンにもとずくと考えられる電位に変わり始める pH 値をプロットしたものであり、接觸角による臨界曲線は接觸角の大きさが pH の影響により減少し始める点をプロットしたものである。Fig. 6-11 図よりこの二つの臨界曲線は極めて良く一致する事が認められる。



第6-11図 ポタシウムエチルザンセートを用いた場合の水銀に対する臨界曲線

第6-12図にはポタシウムイソアミルザンセート、ポタシウムイソプロピルザンセートおよびポタシウムエチルザンセートのおののについての水銀に対する臨界曲線を並べて比較したものである。第6-12図よりポタシウムイソアミルザンセートの場合は、その臨界曲線が最も右に位置しており、pHによる抑制はポタシウムエチルザンセート、ポタシウムイソプロピルザンセートよりもより高いpH値を必要とすることを示している。臨界pH値がザンセートのアルキル基の増大とともに高くなることは一般の鉱物の場合にも認められている事柄で水銀の場合もその傾向は一致している。

pHの変化にもとづく水銀の電極電位の変化は第6-3図に示し



第6-12 図 各種のザンセートを用いた場合の臨界曲線

たようである。これを一般式で表わせば(6-5)式のように示される。

$$E = k(\text{pH}) + C, \quad (6-5)$$

ここに E は水銀の電極電位, k および C は定数である。一方ザンセート水溶液の濃度変化に基づく水銀の電極電位の変化は第4章で示したように, ザンセートの濃度を $[X^-]$ とすると, (6-6)式で

$$E = p + q \log(X^-) \quad (6-6)$$

示される。第6-11 図あるいは第6-12 図に示された臨界曲線の上では, pH の変化に基づく電極電位とザンセートの濃度の変化にもとづく電極電位が相等しくなる点と考えられるから, (6-5) 式およ

び(6-6)式より(6-7)式の関係が得られる。

$$p + q \log \{X^{-}\} = h \{pH\} + C_1 \quad (6-7)$$

pHを水酸イオンの濃度 $[OH^{-}]$ であらわすと、

$$\begin{aligned} p + q \log \{X^{-}\} &= h(\log [OH^{-}] - \log K_w) + C_1 \\ &= h \log [OH^{-}] + C_2 \end{aligned} \quad (6-8)$$

ここに $C_2 = C_1 - h \log K_w$, K_w は水の解離定数をあらわす。(6-8)式の関係はまたつぎのようにもあらわされる。

$$\frac{\{X^{-}\}}{[OH^{-}]^n} = \text{一定}, \quad n = \frac{h}{q} \quad (6-9)$$

(6-8)式あるいは(6-9)式はザンセート水溶液中の水銀の電極電位ならびに接触角の測定を基にして求められた臨界浮遊条件を示すものである。

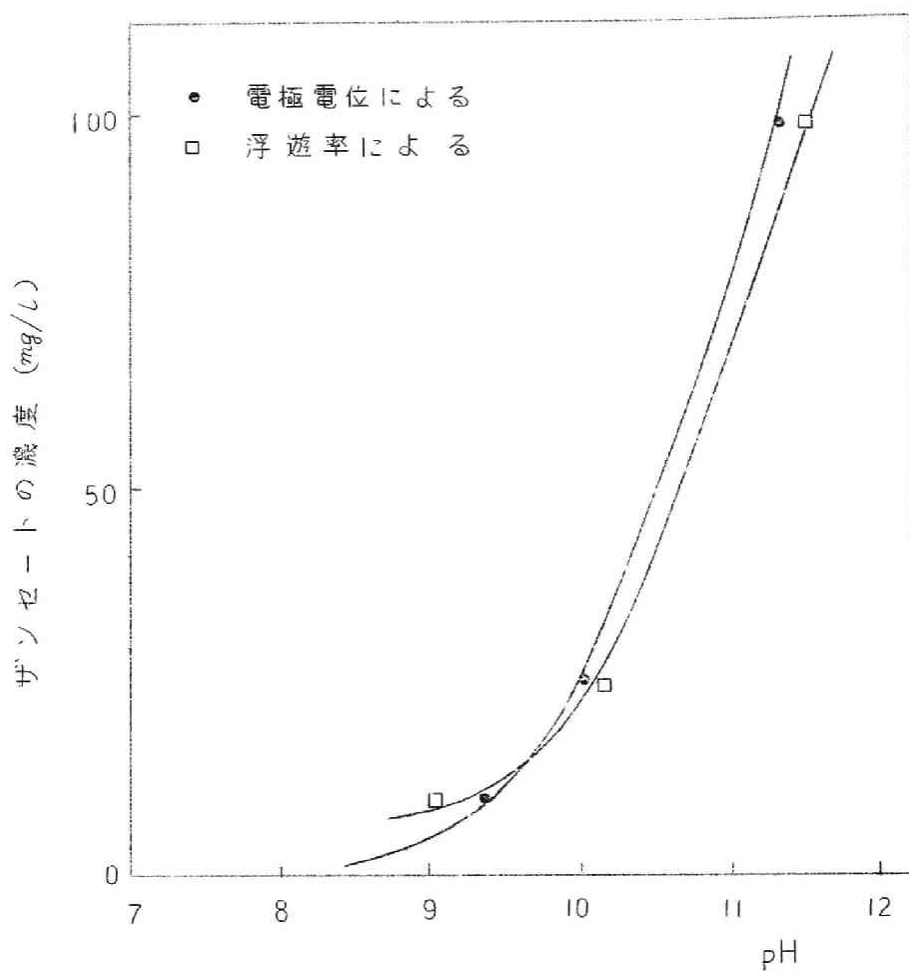
ii) 黄鉄鉱および方鉛鉱の臨界曲線

ポタシウムエチルザンセート水溶液のpHを変化させたときの黄鉄鉱および方鉛鉱の電極電位と浮遊率の測定結果から臨界曲線を求めると、図6-13図、図6-14図のようである。ただし電極電位の臨界曲線は水銀の場合と同様にザンセートイオンに基づくと考えられる電位がpHの影響を受けて低下し、pHの変化に基づくと考えられる電位に変わり始める点をプロットしたものであり、浮遊率による臨界曲線はpHの変化により浮遊率が低下する点をプロットしたものである。図6-13図および図6-14図から電位と浮遊率から求めた二つの臨界曲線は極めて良く一致することが認められる。

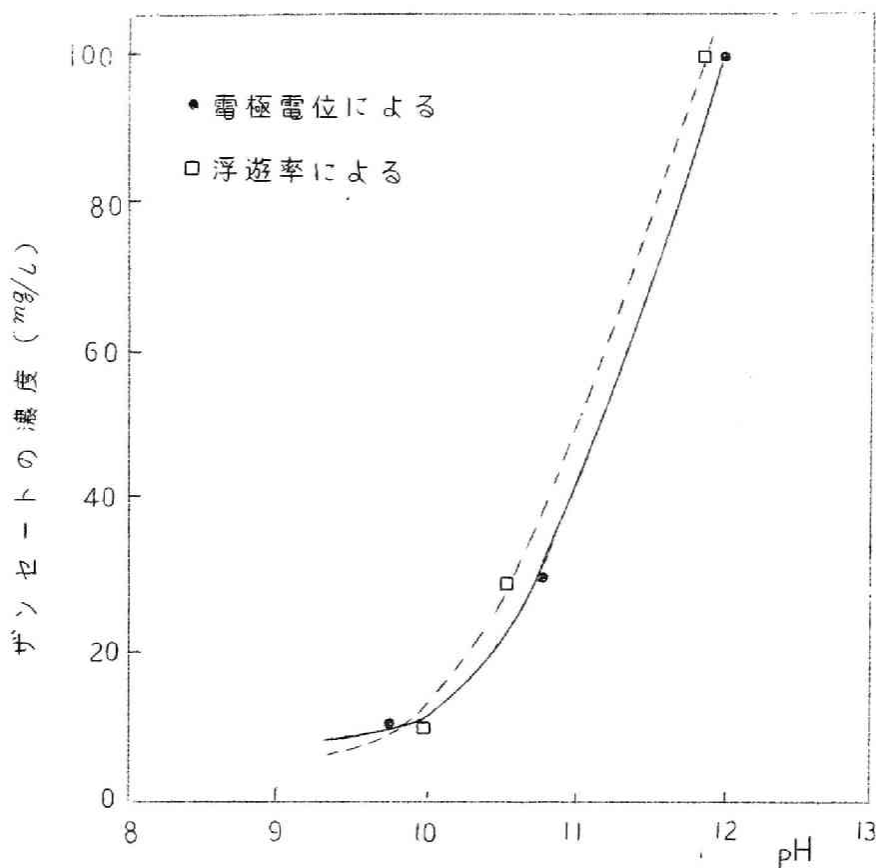
ザンセート無添加でpHのみを変化した場合の黄鉄鉱あるいは方鉛鉱の電極電位は先に示したようにpHと直線関係が成立している。したがって一般に電位 E は次式で示される。

$$E = b_1 \{pH\} + a_1 \quad (6-10)$$

ここに a_1 , b_1 は定数である。



第'6-13図 ポタシウムエチルザンセートを使用した場合の黄鉄鉱の臨界浮遊曲線



第6-14図 ポタシウムエチルザンセートを使用した場合の方鉛鉱の臨界浮遊曲線

一方、ザンセートの濃度変化による黄鉄鉱あるいは方鉛鉱の電極電位は第4章で示したように(6-11)式で示される。

$$E = a + b \log \{X^{-}\} \quad (6-11)$$

第6-13図あるいは第6-14図に示された臨界曲線上では、水銀の場合と同様に pH の変化にもとづく電極電位とザンセートの濃度変化にもとづく電極電位が相等しくなる点と考えられるから、(6-10)式および(6-11)式より次式の関係が得られる。

$$b_1 \{pH\} + a_1 = a + b \log \{X^{-}\} \quad (6-12)$$

(6-12) 式の関係をも (X^-) および (OH^-) で表わせば,

$$\log \left\{ \frac{(X^-)}{(OH^-)^{b_1/b}} \right\} = \frac{a_1 - a - b_1 \log K_w}{b}$$

$$= C_3 \text{ (一定)}$$

したがって, $\frac{(X^-)}{(OH^-)^m} = \text{const.} (= 10^{C_3}) \quad (6-13)$

(6-13) 式が得られる。ただし $m = b_1/b$ を表わす。この関係式は先に示した(6-4)式と一致している。この m の値は, (6-10) 式あるいは(6-11) 式が全く Nernst の式に一致するならば, それらの界面反応に關与する電子の数の比になる。さらに, $b_1 = b$ の場合は $m = 1$ となり, (6-13) 式は Barsky の関係(6-3)式と一致することになる。

6-4 結 言

従来より鉍物の浮遊性に対する鉍液の pH の影響がいかなる機構に基づいてあらわれるかについては未だ明らかにされていない。本研究はこの pH の変化にもとづく抑制の機構を明らかにする目的で水銀および硫化鉍物について電気化学的に検討を行なった。

水銀ならびに硫化鉍物, すなわち黄鉄鉍および方鉛鉍の浮遊性と pH との関係を接觸角および浮遊率の測定から求め, ついでザンセートイオンおよび水酸イオンの共存する溶液における水銀および硫化鉍物の電極電位を測定した。

測定の結果より水銀—ザンセート— OH^- 系における水銀の電極電位はザンセートの濃度が稀薄な場合は低い pH 値から, ザンセート濃度が高い場合は高い pH 値から pH の変化により影響を受け水銀の電極電位が変化する pH 値で水銀の水に対する接觸角, すなわち浮遊性も変化する事が確かめられた。一方天然の硫化鉍物についても同様に電極電位の変化する pH 値から浮遊率の変化し始める事が確かめられ, pH の変化により硫化鉍物の浮遊性が抑制される現象と硫化鉍物の電極電位の変化とが一致することが明らかにさ

れた。

前章までにおいて、水銀に対するザンセートならびに水酸イオンの反応が電子の授受を伴う反応であると考えられ、さらに硫化鉱物に対してもザンセートイオンあるいは水酸イオンは水銀に対する反応と同様、電子の授受の伴う反応を行なうものと考えられることから、鉱液の pH の変化による硫化鉱物の浮遊性の変化は硫化鉱物表面にザンセートイオンおよび水酸イオンが競争反応を行なう結果に基づくものと考えられる。したがってザンセートが鉱物表面に優先的に反応する pH 領域では捕収現象があらわれ、水酸イオンが優先的に反応する pH 領域では抑制現象があらわれる。

また、ザンセートが反応するかあるいは水酸イオンが反応するかの限界を示す pH 値、すなわち浮遊限界条件を、電気化学的な検討より求めれば、水銀—ザンセート—OH⁻系においても、硫化鉱物—ザンセート—OH⁻系についても、一般に従来認められている関係、

$$\frac{[X^-]}{[OH^-]^m} = \text{一定}$$

が成立することを確かめた。

参 考 文 献

- 1) A. M. Gaudin: *Min. and Met.*, Vol. 10, No. 265, p. 19 (1929)
- 2) 山田賀一; 水曜会誌 (昭和 7 年 11 月) ㊦ 7 卷, 469 頁
- 3) 山田賀一, 村岡致夫; 水曜会誌 (昭和 9 年 3 月) ㊦ 8 卷, 4 号, 439 頁
- 4) 山田賀一, 柳沢哲雄; 水曜会誌 (昭和 10 年 6 月) ㊦ 8 卷, 8 号, 779 頁
- 5) 山田賀一, 船越丈一郎; 水曜会誌 (昭和 10 年 6 月) ㊦ 8 卷, 8 号, 787 頁
- 6) 山田賀一, 若杉二郎, 永沼喜代次; 水曜会誌 (昭和 11 年 3 月)

次8卷, 10号, 943頁

- 7) 山田賀一, 永沼喜代次; 水曜会誌 (昭和11年6月) 次9卷, 1号, 47頁
- 8) 山田賀一, 城温三, 水曜会誌 (昭和11年10月) 次9卷, 2号, 83頁
- 9) 山田賀一, 小泉進; 水曜会誌 (昭和11年10月) 次9卷, 2号, 89頁
- 10) 山田賀一, 永沼喜代次; 水曜会誌 (昭和12年3月) 次9卷, 3号, 197頁
- 11) 山田賀一, 横山幸衛; 水曜会誌 (昭和12年6月) 次9卷, 4号, 245頁
- 12) 山田賀一, 久田伊一郎; 水曜会誌 (昭和13年4月) 次9卷, 6号, 535頁
- 13) 山田賀一, 津村孝夫; 水曜会誌 (昭和14年2月) 次9卷, 9号, 751頁
- 14) 山田賀一, 永沼喜代次; 水曜会誌 (昭和14年6月) 次9卷, 10号, 813頁
- 15) 山田賀一, 永沼喜代次; 水曜会誌 (昭和15年3月) 次10卷, 3号, 159頁
- 16) I. W. Wark, A. B. Cox; *Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng.*, Vol 112, p189 (1934)
- 17) 向井滋, 加納源太郎; 水曜会誌 (昭和35年12月) 次14卷, 4号, 204頁
- 18) 向井滋, 加納源太郎; 日本鉱業会誌, 次77卷, 872号 (昭和36年12月), 1071頁
- 19) R. B. Cooke: *Min. Eng.*, Vol 1, p. 306 (1949)
- 20) G. Barsky: *Discussion. Trans. Am. Inst. Min. & Met. Eng.*, Vol 112, p 236 (1934)
- 21) I. W. Wark, A. B. Cox; *Trans. Am. Inst. Min. & Met. Eng.*, Vol. 112, p. 189 (1934)

- 22) A.M. Gaudin; "Flotation" 2nd ed., Mc Graw-Hill
Book Co., New York, p.285 (1957)

第7章 鉱物と捕収剤または抑制剤との反応における自由エネルギーの変化

7-1 結 言

浮選において浮選試薬の鉱物界面に対する反応は、もっとも重要なもので従来から多くの研究がなされ種々論じられて来た。前述したように、捕収剤または抑制剤の鉱物界面に対する反応についてはイオン吸着説¹⁾、化学反応説²⁾、中性分子吸着説³⁾などの異なった見解が提出されている。しかし、その反応は単分子膜が生成する程度の極めて微量であるため、実証が甚だ困難であった。したがって鉱物界面に対する浮選試薬の反応に関しては未だ定説が得られず推論の域を脱するまでに至っていない。

しかるに著者は、前章までに述べたように鉱物に対する浮選試薬の反応を電気化学的に検討し、その結果鉱物界面に対するゼンセートイオン、水酸イオンなどの浮選剤イオンの反応はおそらく化学反応に基づくものと推察した。

本章では、熱力学的数値を基にして浮選現象における固-液界面反応を検討し、前章までにおいて得られた鉱物界面に対する浮選試薬の反応についての考察の妥当性を検討した。

7-2 水中に浸漬した硫化物の溶解度

1) 溶解度積

表7-1表に Latimer⁴⁾による H_2S , HS^- , S^{2-} , Zn^{2+} などの ΔH° , S の値を示す。熱力学による公式から自由エネルギーの変化 ΔF は、

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S \quad (7-1)$$

なる関係がある。ここに ΔH はエンタルピー、 ΔS はエントロピー

を示す。

第 7 - 1 表

式	ΔH° KCal/mol	S Cal/deg/mol	式	ΔH° KCal/mol	S Cal/deg/mol
H_2S	-9.4	29.20	Fe^{++}	-11.4	-70.1
HS^-	-4.22	14.6	FeS_2	-42.52	12.7
S^{--}	8.56	-6.4	$FeS^{(s)}$	-22.72	16.1
Zn^{++}	-36.43	-25.45	$Zn(OH)_2$	-153.3	19.9
$ZnS(Sphalerite)$	-48.5	13.8	$Pb(OH)_2$	-123.0	21.0
Pb^{++}	0.39	5.1	$Cu(OH)_2$	-106.1	19.0
PbS	-22.54	21.8	H^+	0	0
Cu^{++}	15.39	-23.6	OH^-	-54.957	-2.52
CuS	-11.6	15.9	H_2O	-68.317	16.716
Cu_2S	-19.0	28.9	$Fe(OH)_2$	-135.8	19.0
Cu^+	12.4	-6.3	$Fe(OH)_3$	-197.0	23.0
Fe^{++}	-21.0	-27.1	H_2	0	31.211

表 1 表の数値から硫化物あるいは水酸化物の生成反応について ΔH および ΔS を算出し, それぞれの反応における自由エネルギー変化 ΔF を計算し,

$$\Delta F^\circ = -RT \ln L \quad (7-2)$$

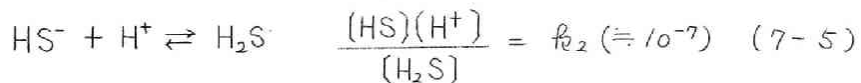
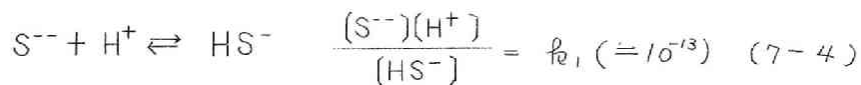
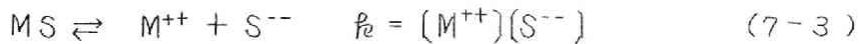
の関係から溶解度積を求めれば表 7-2 表のようである。

第 7 - 2 表

反 応	L	反 応	L
$Cu_2S \rightleftharpoons 2Cu^{++} + S^{--}$	1.2×10^{-49}	$PbS \rightleftharpoons Pb^{++} + S^{--}$	7×10^{-29}
$CuS \rightleftharpoons Cu^{++} + S^{--}$	8×10^{-37}	$Pb(OH)_2 \rightleftharpoons Pb^{++} + 2OH^{-}$	4.2×10^{-15}
$Cu(OH)_2 \rightleftharpoons Cu^{++} + 2OH^{-}$	1.6×10^{-19}	$FeS \rightleftharpoons Fe^{++} + S^{--}$	4×10^{-19}
$ZnS \rightleftharpoons Zn^{++} + S^{--}$	7.0×10^{-26}	$Fe(OH)_2 \rightleftharpoons Fe^{++} + 2OH^{-}$	1.8×10^{-15}
$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^{++} + 2OH^{-}$	4.5×10^{-17}		

ii) 溶液の pH の変化による硫化物の溶解度の変化

硫化物の溶解度は溶液の pH の変化にしたがって著しく変化する。硫化物を純水中に浸漬したとき、硫化物を MS で表わせば、つぎの反応が考えられる。



したがって

$$[M^{++}] = [S^{--}] + [HS^{-}] + [H_2S] \quad (7-6)$$

硫化物の溶解度を $[M^{++}]$ の値で表わせば、(7-3)(7-4)(7-5) および (7-6) 式から硫化物の溶解度 S_{MS} は

$$\begin{aligned} S_{MS} &= [M^{++}] \\ &= \sqrt{K} \left\{ 1 + \frac{[H^{+}]}{K_1} + \frac{[H^{+}]^2}{K_1 K_2} \right\}^{1/2} \end{aligned} \quad (7-7)$$

であらわされる。

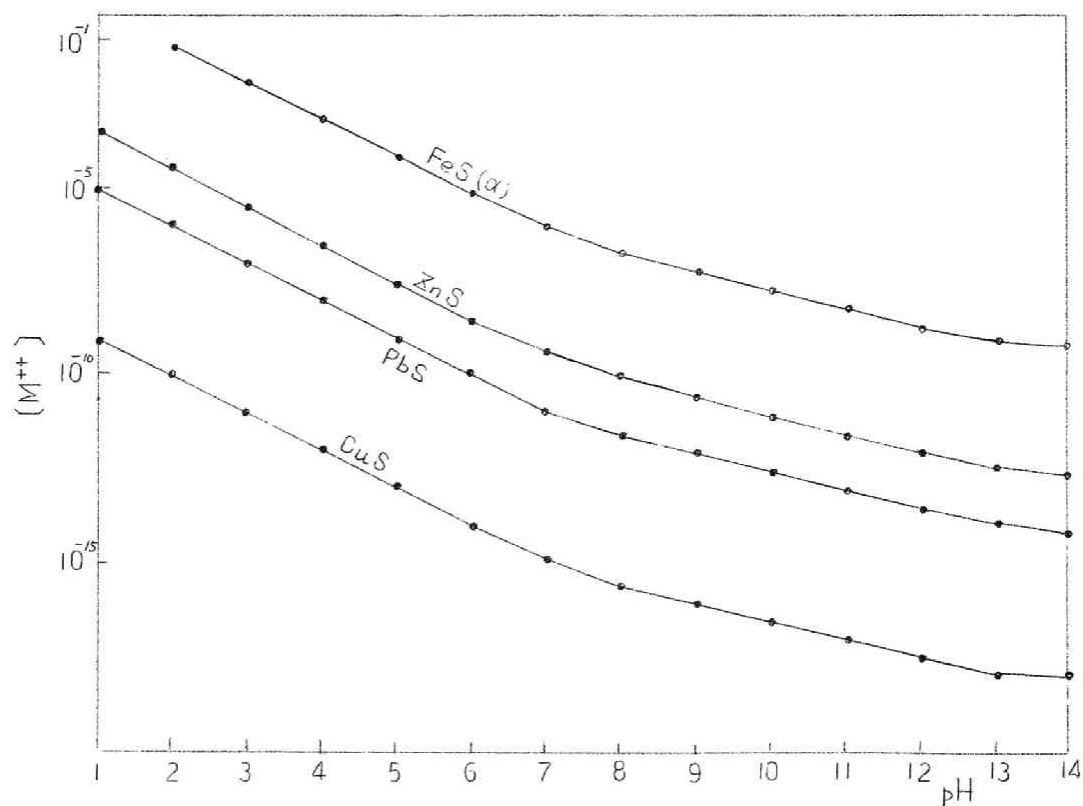
(7-7) 式は硫化物の溶解度と水素イオン濃度との関係を示すものである。

一般に硫化物が M_pS_q であらわされ、かつ (7-3) 式の代りに、
 $M_pS_q \rightleftharpoons p(M^{m+}) + q(S^{--}) \quad K_{pq} = (M^{m+})^p (S^{--})^q \quad (7-8)$
 であらわされるとすれば、硫化物の溶解度 S_{pq} は

$$\begin{aligned} S_{pq} &= (M^{m+}) \\ &= (K_{pq})^{\frac{1}{p+q}} \left\{ \frac{1}{q} \left(1 + \frac{[H^+]}{K_1} + \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} \right) \right\}^{\frac{q}{p+q}} \end{aligned} \quad (7-9)$$

(7-9) 式で示される。

数種の硫化物について、pH の変化による溶解度の変化を求めた結果は、図 7-1 に示すようである。ただし、 K_1 , K_2 , K_{pq} の値は、



第 7-1 図 pH の変化による溶解度の変化

7-1 表の熱力学的数値を用いて計算したものである。又 7-1 図から明らかなように硫化物の溶解度 $[M^{++}]$ は $[H^+]$ の減少すなわち pH 値の増大にしたがい着しく小になる。

7-3 鉱物界面に対するザンセートイオンならびに水酸イオンの親和力

(1) ザンセートイオンの鉱物界面における反応

前節において、硫化物 MS を水中に浸漬したとき、平衡状態における硫化物界面の陽イオン濃度を計算した。

ザンセート水溶液中において、ザンセートイオン X^- が鉱物界面における陽イオンと反応し、ザンセート金属 MX_2 が生成するものと仮定するならば、



である。この反応にもとづく自由エネルギー変化 ΔF_I は、

$$\Delta F_I = \Delta F_I^\circ - RT \ln \frac{[MX_2]}{[M^{++}][X^-]^2} \quad (7-11)$$

$[MX_2]$ が固相の場合には、(7-11) 式は

$$\Delta F_I = \Delta F_I^\circ + RT \ln [M^{++}][X^-]^2 \quad (7-12)$$

ここに、 $\Delta F_I^\circ = -RT \ln L_{MX_2}$ 、 L_{MX_2} は MX_2 の溶解度積である。したがって

$$\begin{aligned} \Delta F_I &= -RT \ln L_{MX_2} + RT \ln [M^{++}][X^-]^2 \\ &= -RT \ln 10 \{ \log L_{MX_2} - \log [M^{++}] - 2 \log [X^-] \} \quad (7-13) \end{aligned}$$

ここに $RT \ln 10 = 1364.282 \text{ Cal/mol}$ である。

ザンセート水溶液中においては



$$K_{HX} = \frac{[H^+][X^-]}{[HX]} \quad (7-14)$$

ザンセートの添加濃度を C_X とすれば,

$$C_X = [HX] + [X^-] \quad (7-15)$$

したがって (7-14) 式および (7-15) 式より $[X^-]$ を求めれば,

$$[X^-] = C_X / \left\{ 1 + \frac{[H^+]}{K_{HX}} \right\} \quad (7-16)$$

である。

ザンセート金属の解離定数 K に関しては、従来より多くの研究者より数値が提出されている。その幾つかを示すと表 7-3 のようである。これらの値を使用して金属ザンセートの生成反応における

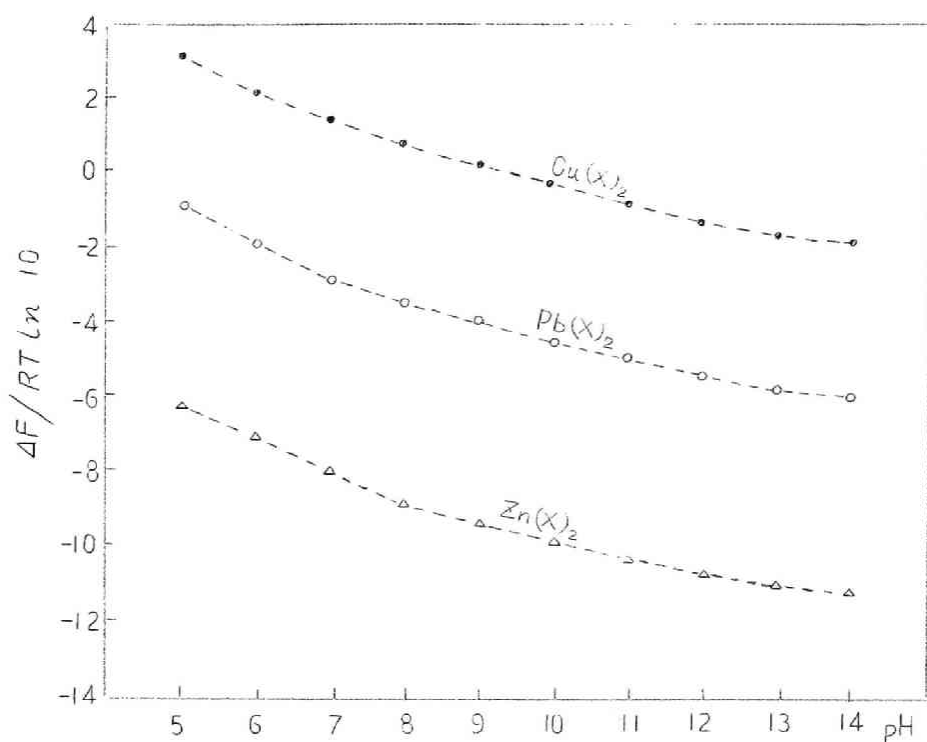
第 7 - 3 表

ザンセート 金 属	解 離 定 数
$Zn X_2$	5.3×10^{-9} ⁵⁾
$Pb X_2$	6.8×10^{-17} ⁵⁾
$Cu X_2$	6.3×10^{-25} ⁶⁾
$Ag X$	2.5×10^{-19} ⁶⁾
$Ni X_2$	1.37×10^{-12} ⁷⁾

自由エネルギーの変化を求めた結果は表 7-2 図に示すようである。ただし、この計算において (7-16) 式の K_{HX} の値は ⁸⁾ 10^{-3} を採用した。

表 7-2 図は水中に浸漬した硫化物の界面において固相と平衡した陽イオンと添加ザンセートのイオンとが反応しザンセート金属が生成すると仮定した場合のザンセート金属生成反応における自由エネルギー変化である。

表 7-2 図の結果から明らかなように、ザンセート金属生成反応における自由エネルギー変化は pH 値が 5 以上では pH 値の増加



第7-2図 ザンセート濃度 10^{-4} mol/l の場合におけるザンセート金属生成反応の自由エネルギー変化

にしたがい減少している。このことは、ザンセートのイオン濃度が pH 値5以上の pH 領域においてはほとんど変化しないが、一方陽イオン濃度は pH 値の増加にしたがい顕著に減少することによるものである。

(2) 水酸イオンの鉱物界面における反応

硫化鉱物界面に対する水酸イオンの反応を考える。

今、水中に浸漬した硫化物の界面において鉱物と平衡している陽イオンと水酸イオンとが反応し水酸化物が生成すると仮定すれば、

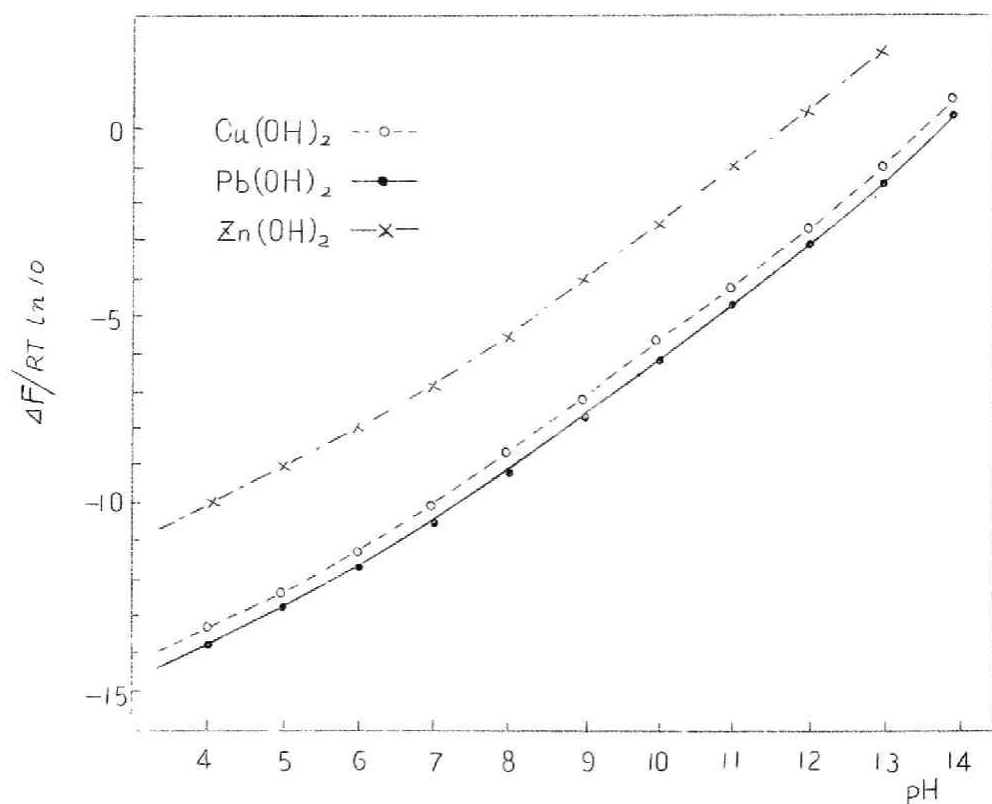


の反応が成立する。(7-17)式の反応に対する自由エネルギー変化 ΔF_{II} は(7-18)式としてあらわされる。

$$\begin{aligned}
 \Delta F_{II} &= \Delta F_{II}^{\circ} - RT \ln \frac{[M(OH)_2]}{[M^{++}](OH^-)^2} \\
 &= -RT \ln L_{M(OH)_2} + RT \ln [M^{++}](OH^-)^2 \\
 &= -RT \ln 10 \{ \log L_{M(OH)_2} - \log [M^{++}] - \log (OH^-)^2 \}
 \end{aligned}
 \tag{7-18}$$

$L_{M(OH)_2}$ の値は表 7-2 に示されている。また $[M^{++}]$ の値は (7-7) 式から算出される。これらの値を使用し、 ΔF_{II} を計算した結果は表 7-3 図に示すようである。

表 7-3 図から明らかなように、金属水酸化物の生成反応における自由エネルギーの変化は、pH 値の増加とともに顕著に増加する。



第 7-3 図 水酸化物生成の自由エネルギー変化

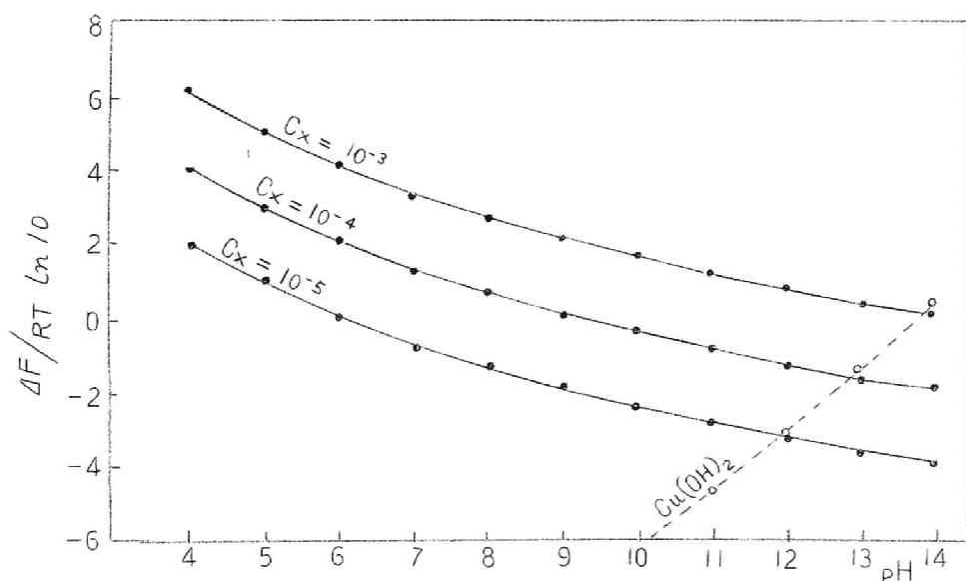
7-4 硫化鉱物に対するザンセートイオンの捕収および水酸イオンの抑制に関する考察

鉱物界面に対するザンセートイオンおよび水酸イオンの反応における自由エネルギーの変化については前節で検討した。

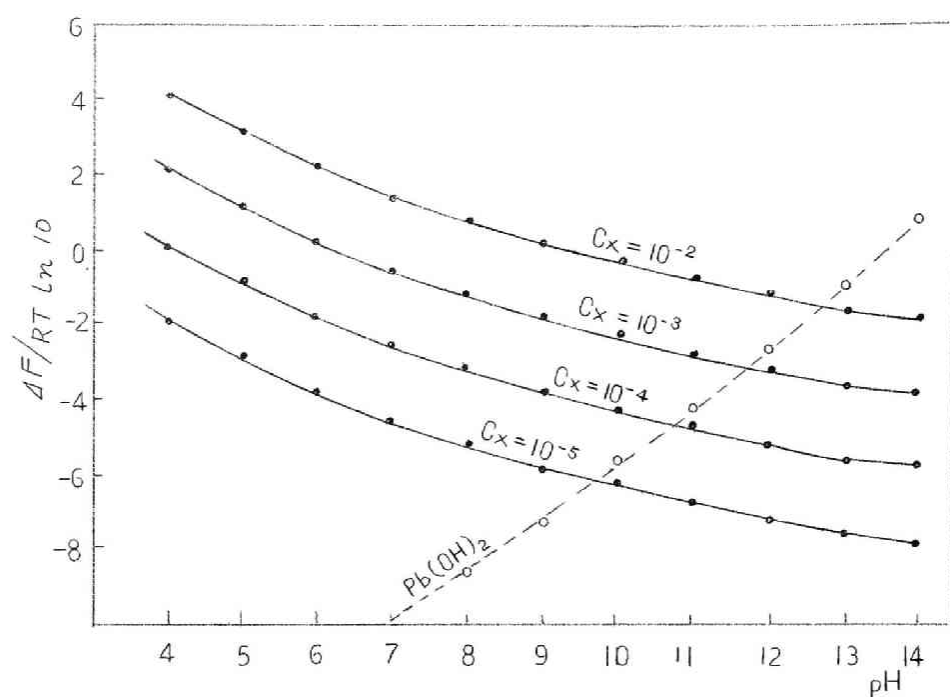
一般に化学反応を論ずる場合は、熱力学に基づく平衡状態からの検討および平衡に至るまでの経過を示す反応速度からの検討が必要である。しかしイオンの関与する反応の反応速度は極めて速く、ほとんど測定不可能な場合が多いといわれている⁹⁾。

したがって、鉱物に対してザンセートイオンおよび水酸イオンが同時に反応する場合、ザンセートイオンが水酸イオンよりも優先して鉱物に反応するか、あるいは水酸イオンがザンセートイオンよりも優先的に反応するかを平衡論的見地より自由エネルギーの変化を比較することより推察した。

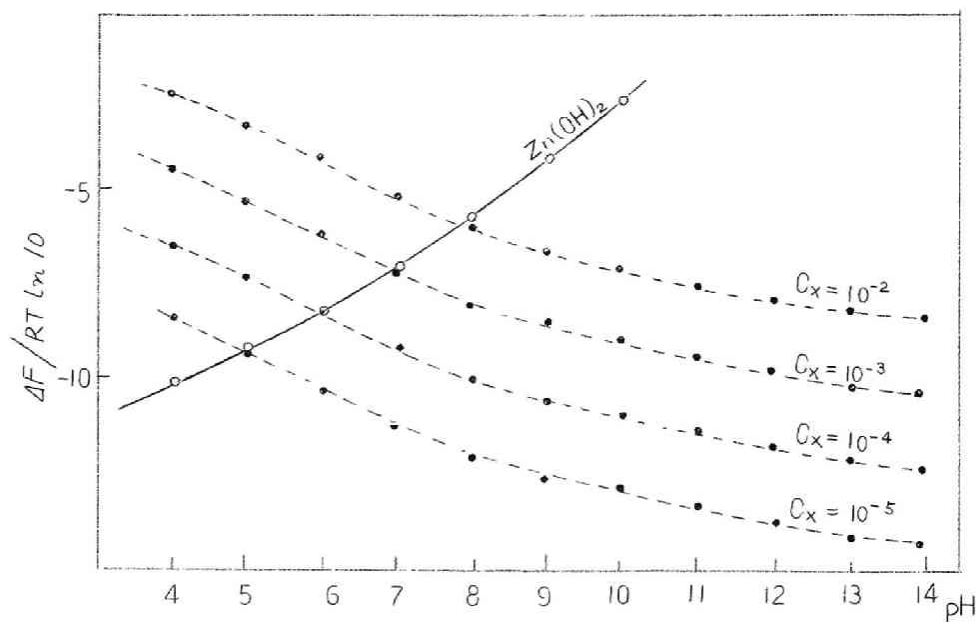
CuS 、 PbS および ZnS についてそれぞれザンセートイオンおよび水酸イオンの反応の自由エネルギーの変化を示すとヤ7-4図、ヤ7-5図およびヤ7-6図のようである。



第7-4図 CuS に対するザンセートイオンおよび水酸イオンの反応の自由エネルギー変化



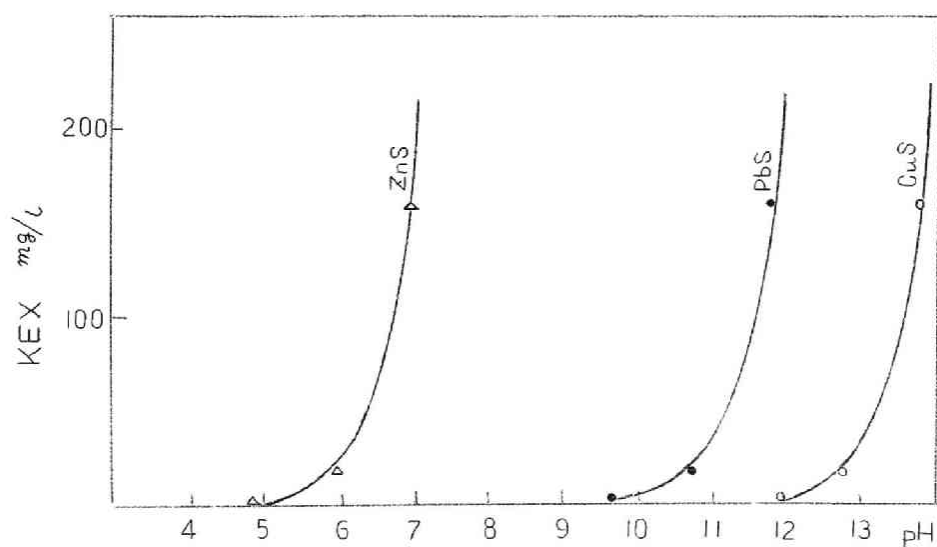
第7-5図 PbSに対するザンセートイオンおよび水酸イオンの反応の自由エネルギー変化



第7-6図 ZnSに対するザンセートイオンおよび水酸イオンの反応の自由エネルギー変化

これらの図において、pH の変化によるザンセートイオンの鉱物界面に反応する反応の自由エネルギー変化、 ΔF_I 、および水酸イオンの鉱物界面に反応する反応の自由エネルギー変化、 ΔF_{II} 、の大小をザンセートの一定濃度について比較すれば、低い pH 領域では $\Delta F_I > \Delta F_{II}$ であり、高い pH 領域では $\Delta F_{II} > \Delta F_I$ である。平衡論的に考えれば、 $\Delta F_I > \Delta F_{II}$ の pH 領域では鉱物界面にザンセートイオンの反応が優先する領域であり、浮選現象としては捕収作用のあらわれる pH 領域である。逆に、 $\Delta F_{II} > \Delta F_I$ の pH 領域では鉱物界面に水酸イオンの反応が優先する領域であり、浮選現象としては水酸イオンによる抑制作用のあらわれる pH 領域である。 $\Delta F_I = \Delta F_{II}$ なる pH 値は浮遊選鉱において良く使用される臨界浮遊 pH 値に相当するものと考えられる。

ZnS、PbS および CuS について臨界点を求めた結果はヤーク・ワグナー図に示すようである。ヤーク・ワグナー図から ZnS は比較的低い pH 値が

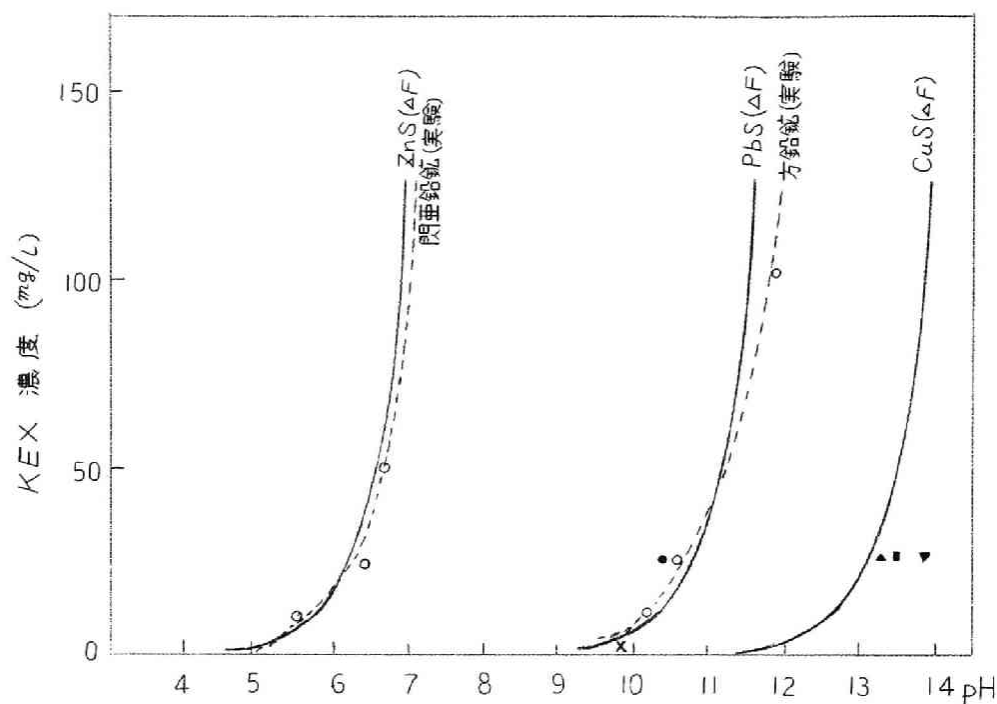


第7-7図 ZnS、PbS および CuS の自由エネルギー変化より求めた臨界条件

ら水酸イオンとの反応が起ることがわかる。

また CuS は pH 値がかなり高くないと水酸イオンの反応

が優先されない。このような傾向は従来まで認められて来ている硫化鉱物の水酸イオンによる抑制現象と極めて良く類似している。いま、硫化鉱物の浮遊率実験結果より求めた臨界浮遊条件とヤ7-7図の結果とを比較対照するとヤ7-8図に示すようである。



第7-8図 自由エネルギー変化より求めた臨界浮遊条件と硫化鉱物の臨界浮遊条件との比較

- ΔF より求めた臨界浮遊条件
- 著者により実験的に求められた浮遊条件
 - Wark と Cox⁽⁹⁾ により求められた方鉛鉱の浮遊臨界点
 - ▲ Wark と Cox¹² により求められた銅藍の浮遊臨界点
 - Wark と Cox による, Cu₂S により活性化された閃亜鉛鉱の浮遊臨界点
 - ▼ Wark と Cox により求められた斑銅鉱の浮遊臨界点

ヤ7-8図の結果から硫化鉱物の浮遊率測定結果より得られた臨界浮遊条件と、ザンセートイオンおよび水酸イオンと硫化物に基づく陽イオンとが反応しザンセート金属および金属水酸化物が生成する

反応の自由エネルギー変化より求めた塩界条件とは極めて良く一致することが認められる。

以上、硫化鉍物のザンセート浮選におけるザンセートイオンによる捕収ならびに水酸イオンの抑制に関する浮遊塩界条件は、硫化物の金属原子とザンセートイオンまたは水酸イオンとから反応生成物を生成する反応の親和力より求めた塩界条件と極めてよく一致することを確かめ、浮遊選鉍における捕収ならびに抑制現象は鉍物表面に対する捕収剤イオンまたは水酸イオンの親和性に支配されることを考察した。

7-5 CaCO_3 および BaSO_4 に対するオレイン酸ソーダの捕収および水酸イオンの抑制作用に関する考察

前節において、硫化鉍物に対するザンセートの捕収および水酸イオンの抑制作用は、鉍物構成金属原子のイオンとザンセートイオンあるいは水酸イオンとにより反応生成物が生ずる二つの反応の親和性に基づくことを推論した。

非硫化鉍物は元素非電導性のものが多く、電極電位の測定は不可能であり、したがって電気化学的な検討を行なうことも困難である。しかし、前節までのように浮選試薬および鉍物構成金属原子から構成されると考えられる反応生成物を仮定し自由エネルギーの変化から抑制現象あるいは捕収現象を考察することは可能である。

本節では CaCO_3 (鉍物では方解石) と BaSO_4 (鉍物では重晶石) について、オレイン酸ソーダの捕収および水酸イオンの抑制作用について前節と同様に化学平衡論的な検討を試みた。

i) BaSO_4 および CaCO_3 の溶解度

表 7-4 表には溶解度算出のための必要な熱力学的数値¹¹⁾を示した。この数値を使用し BaSO_4 , CaCO_3 , などの解離定数を求めた結果は表 7-5 表のようである。

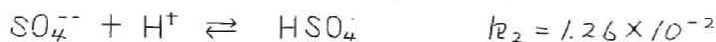
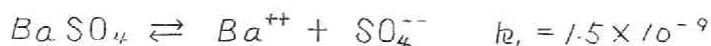
第 7 - 4 表

式	ΔH° KCal/mol	S Cal/deg/mol	式	ΔH° KCal/mol	S Cal/deg/mol
CO_3^{--}	-161.63	-12.7	CaCO_3	-288.45	22.2
HCO_3^-	-165.18	22.7	Ba^{++}	-128.67	3
H_2CO_3	-167.0	45.7	BaSO_4	-350.2	31.6
SO_4^{--}	-216.90	4.1	H^+	0	0
HSO_4^-	-211.70	30.32	OH^-	-54.957	-2.52
Ca^{++}	-129.77	-13.2	H_2O	-68.317	16.716

第 7 - 5 表

反 応	k
$\text{BaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ba}^{++} + \text{SO}_4^{--}$	$(\text{Ba}^{++})(\text{SO}_4^{--}) = 1.5 \times 10^{-9}$
$\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{++} + \text{CO}_3^{--}$	$(\text{Ca}^{++})(\text{CO}_3^{--}) = 4.7 \times 10^{-9}$
$\text{SO}_4^{--} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HSO}_4^-$	$\frac{(\text{SO}_4^{--})(\text{H}^+)}{(\text{HSO}_4^-)} = 1.26 \times 10^{-2}$
$\text{CO}_3^{--} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$	$\frac{(\text{CO}_3^{--})(\text{H}^+)}{(\text{HCO}_3^-)} = 4.84 \times 10^{-11}$
$\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$	$\frac{(\text{HCO}_3^-)(\text{H}^+)}{(\text{H}_2\text{CO}_3)} = 4.16 \times 10^{-7}$

BaSO_4 は水溶液中で解離し、つぎの平衡が保たれる。

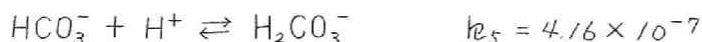
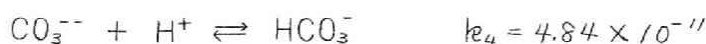


$$\begin{aligned} \text{ここに, } (\text{Ba}^{++}) &= (\text{SO}_4^{--}) + (\text{HSO}_4^-) \\ &= (\text{SO}_4^{--}) \left\{ 1 + \frac{(\text{H}^+)}{k_2} \right\} \end{aligned}$$

$$\text{したがって } (\text{Ba}^{++}) = \sqrt{k_1} \left\{ 1 + \frac{(\text{H}^+)}{k_2} \right\}^{1/2} \quad (7-19)$$

CaCO_3 の場合は





$$\begin{aligned} \text{ここに, } [\text{Ca}^{++}] &= [\text{CO}_3^{--}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] \\ &= [\text{CO}_3^{--}] \left\{ 1 + \frac{[\text{H}^+]}{k_4} + \frac{[\text{H}^+]^2}{k_4 k_5} \right\} \end{aligned}$$

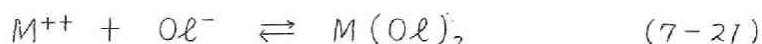
$$\text{したがって } [\text{Ca}^{++}] = \sqrt{k_3} \left\{ 1 + \frac{[\text{H}^+]}{k_4} + \frac{[\text{H}^+]^2}{k_4 \cdot k_5} \right\}^{1/2} \quad (7-20)$$

(7-19)式および(7-20)式はそれぞれ BaSO_4 , CaCO_3 を水中に浸漬したときに pH の変化により溶出する $[\text{Ba}^{++}]$ および $[\text{Ca}^{++}]$ の値を与える。pH の変化による $[\text{Ba}^{++}]$ および $[\text{Ca}^{++}]$ の値を求めた結果は、7-9 図に示すようである。

7-9 図の結果から、 CaCO_3 と BaSO_4 の溶解度は非常に異なり、 BaSO_4 の溶解度は広い pH 領域においてほとんど変化しないが、 CaCO_3 の溶解度は pH 値が 11 以下において、pH 値の増加にしたがって著しく減少する。

ii) オレイン酸イオンならびに水酸イオンの BaSO_4 および CaCO_3 の界面における反応の親和力

オレイン酸ソーダ (NaOl と略記す) が水中に添加され、オレイン酸イオン (Ol^- と略記す) が鉱物界面における陽イオンと反応しオレイン酸金属 ($\text{M}(\text{Ol})_2$ と略記す) が生成するものと仮定すれば、

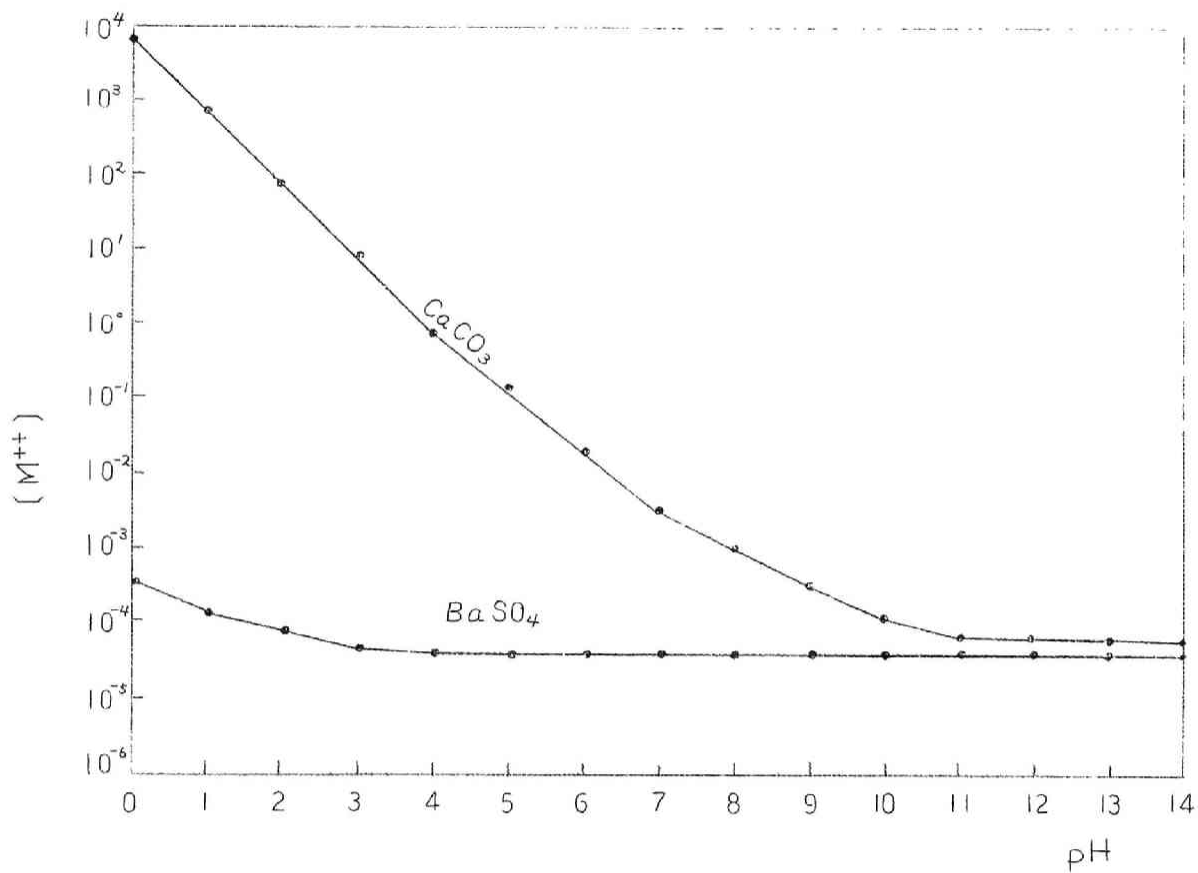


この反応にもとづく自由エネルギーの変化 ΔF はつぎのようである。

$$\Delta F = \Delta F^\circ - RT \ln \frac{[\text{M}(\text{Ol})_2]}{[\text{M}^{++}][\text{Ol}^-]^2}$$

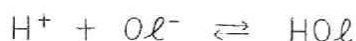
$$\text{したがって, } \Delta F = -RT \ln 10 \left\{ \log L_{\text{M}(\text{Ol})_2} - \log [\text{M}^{++}] - 2 \log [\text{Ol}^-] \right\} \quad (7-22)$$

(7-22) 式により ΔF を計算するために使用する $[\text{M}^{++}]$ の値は、 $[\text{Ba}^{++}]$ については(7-19)式を、 $[\text{Ca}^{++}]$ については(7-20)式を用いて算出する。



第 7 - 9 図 CaCO_3 および BaSO_4 の pH による 溶解度

オレイン酸イオン Ol^- は水中で H^+ と反応しオレイン酸 HOl 分子と平衡を保っている。



$$K_{Hol} = \frac{[H^+][Ol^-]}{[HOl]} = 10^{-5.5^{(12)}} \quad (7-23)$$

オレイン酸ソーダーの添加濃度を C_{ol} とすれば,

$$C_{ol} = HOl + Ol^- \quad (7-24)$$

の関係がある。したがって(7-23)式および(7-24)式より

$$[Ol^-] = C_{ol} / \left\{ 1 + \frac{[H^+]}{K_{Hol}} \right\} \quad (7-25)$$

である。

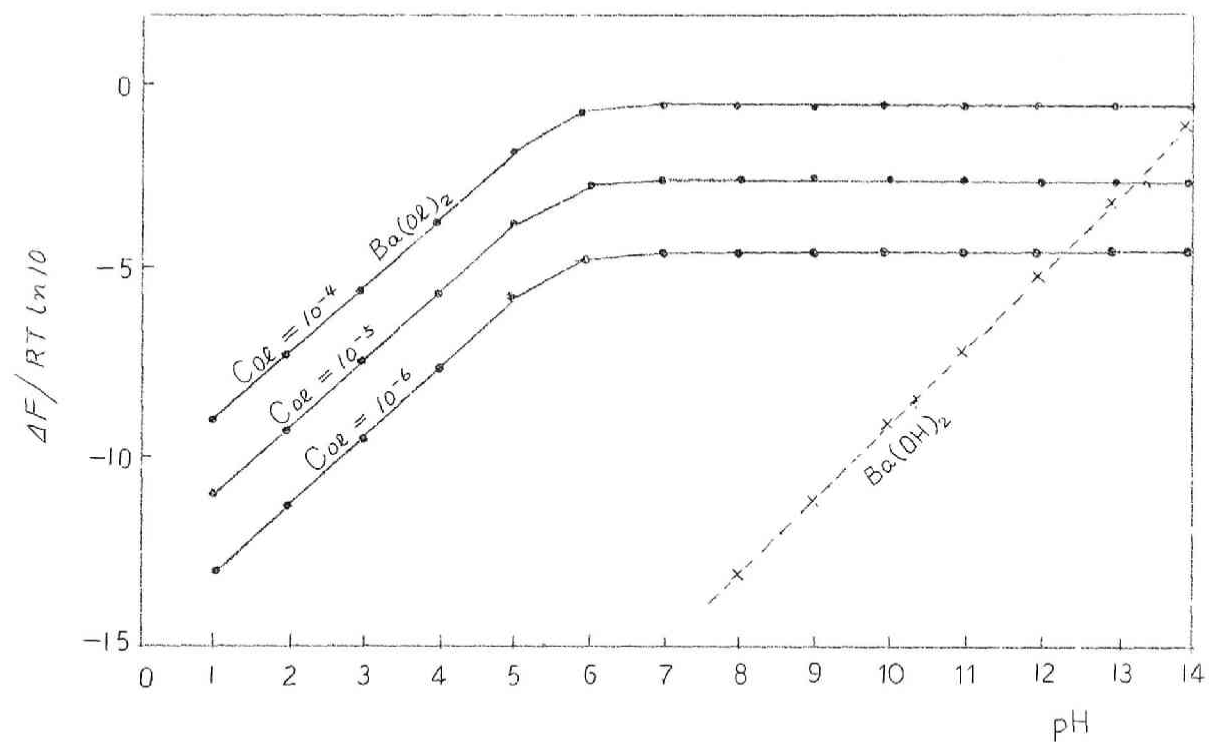
水酸イオンが反応し水酸化物の生成する反応における自由エネルギーの変化は(7-18)式と同様である。すなわち

$$\Delta F = -RT \ln 10 \{ \log L_{M(OH)_2} - \log (M^{++}) - \log (OH^-)^2 \} \quad (7-18)$$

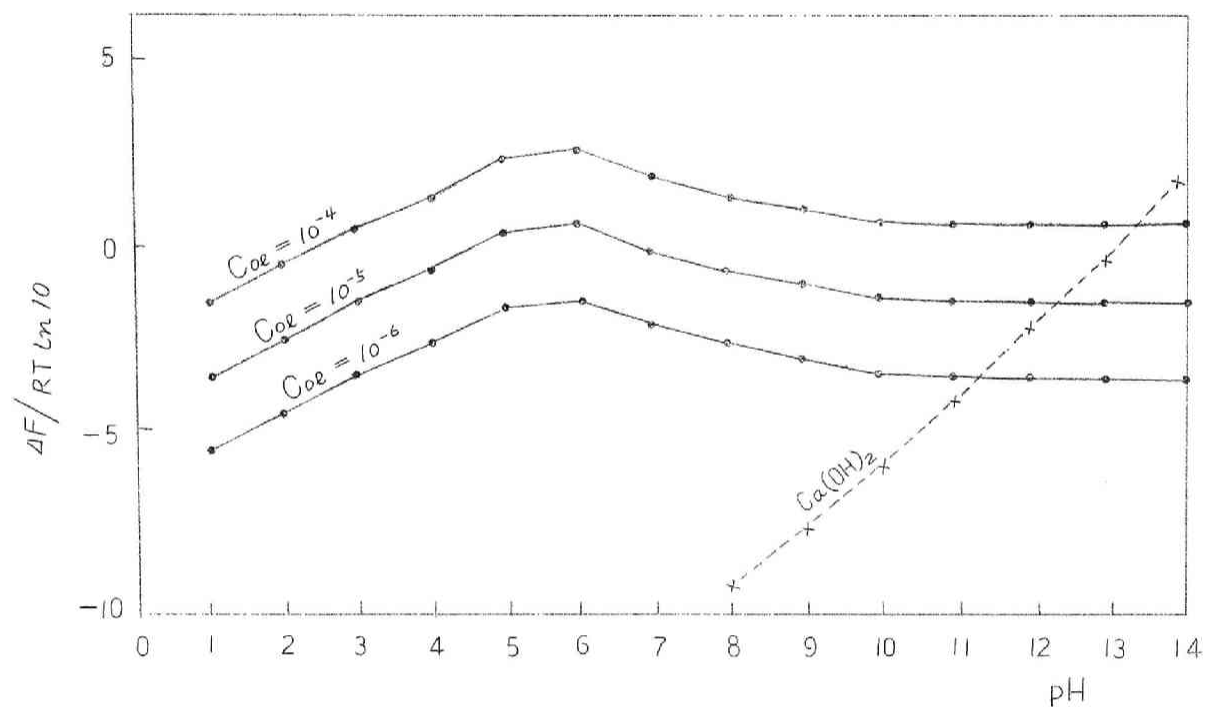
$L_{M(Ol)_2}$ および $L_{M(OH)_2}$ の値は表 7-6 に示すようである。これらの値を使用して Ol^- ならびに OH^- の $BaSO_4$ および $CaCO_3$ の界面における反応の自由エネルギーの変化を求めた結果は表 7-10 および表 7-11 のようである。

第 7 — 6 表

化 合 物	解 離 定 数
$Ba(Ol)_2^{(13)}$	$10^{-11.9}$
$Ba(OH)_2$	$10^{-3.3}$
$Ca(Ol)_2^{(13)}$	$10^{-12.4}$
$Ca(OH)_2$	$10^{-5.9}$

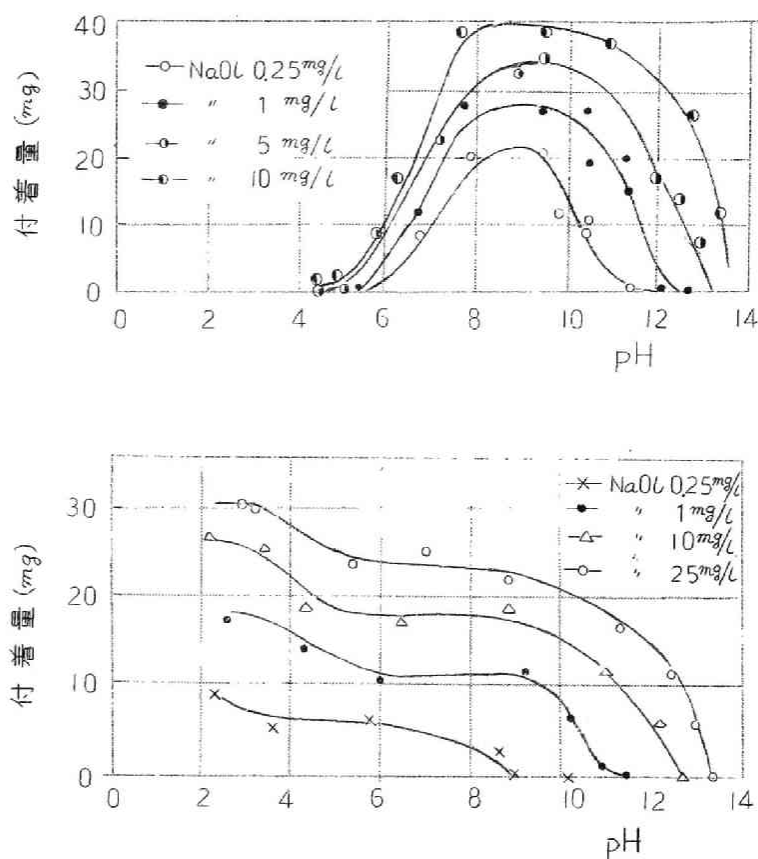


第 7 - 10 図 $BaSO_4$ に対するオレイン酸イオンおよび水酸イ
オンの反応の自由エネルギー変化



第 7 - II 図 $CaCO_3$ に対するオレイン酸イオンおよび水酸イオンの反応
の自由エネルギー変化

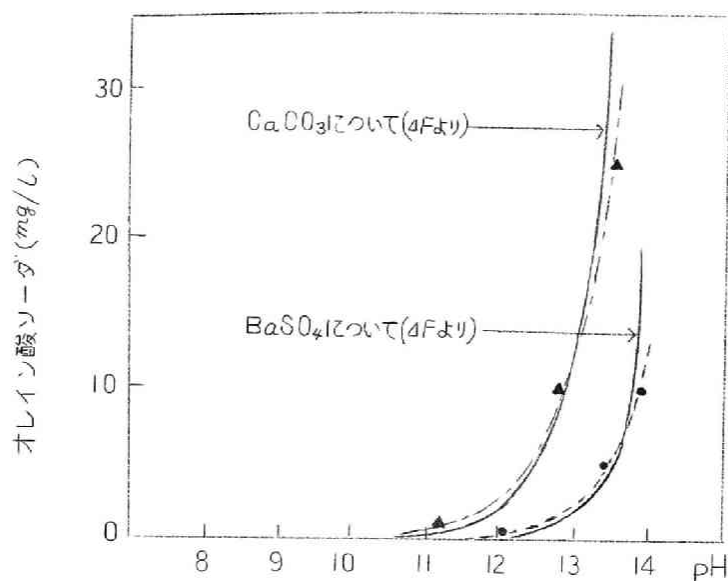
一方、向井教授らによる方解石および重晶石について、捕収剤として、オレイン酸ソーダを使用した場合の pH による浮遊率の変化を測定した結果⁽⁴⁾はヤ7-12図のようである。



第7-12図 重晶石（上図）および方解石（下図）の付着曲線、捕収剤としてオレイン酸ソーダ(NaOl)を使用（向井、加納）

前節の硫化鉱物の臨界浮遊条件について検討したと同様に、 ΔF より求めた 臨界条件 と、実際の付着試験より求めた臨界浮遊条件とをならべて図示すればヤ7-13図のようである。

ヤ7-13図において実線は CaCO_3 および BaSO_4 について ΔF より求めた臨界浮遊条件であり、波線はそれぞれ天然の方解石および重晶石について付着試験より求められたもので、ヤ7-12図の



第 7-13 図 自由エネルギー変化より求めた臨界浮遊条件
と天然鉱物の臨界浮遊条件との比較

- ΔF より求めた臨界条件
- ▲--- 方解石について実験より求めた臨界浮遊条件
(向井, 加納)
- 重晶石について実験より求めた臨界浮遊条件
(向井, 加納)

結果を引用したものである。次々 7-13 図からわかるように、両者より求められた臨界条件は極めて良く一致している。したがって、非硫化鉱物に対するオレイン酸イオンによる捕収あるいは水酸イオンによる抑制の現象は鉱物を構成している金属原子に対するオレイン酸イオンあるいは水酸イオンの親和性に支配されるものと考えられる。

したがって、浮選現象における捕収剤および抑制剤の作用機構は鉱物表面とそれら浮選剤試薬との化学反応が極めて重要な役割を果たし、従来よりいわれていた非硫化鉱物の浮選現象は浮選剤の鉱物表面に単なる物理的吸着、あるいは静電氣的な相互作用に基づくとの考えに対し新しい見解を与えるものである。

7-7 結 言

本章では鉱物界面に対する浮選試薬の反応について熱力学的数値を基礎にして検討し、浮選現象における捕収および抑制作用と鉱物界面との反応を吟味した。

すなわち、硫化物 CuS , PbS , および ZnS を考えこれらの硫化物がザンセートイオンと反応する場合には鉱物構成金属原子とザンセートイオンとが反応し界面にザンセート金属、例えばザンセート銅、ザンセート鉛、あるいはザンセート亜鉛がそれぞれ生成すると仮定し、水酸イオンと反応する場合には金属の水酸化物例えば水酸化銅、水酸化鉛あるいは水酸化亜鉛がそれぞれ生成すると考えそれらの生成反応の自由エネルギーの変化（親和力）を熱力学的数値を基礎にして pH の関数として算出した。

その結果よりザンセート金属が生成する反応および金属水酸化物の生成する反応のどちらが優先的に反応するかを吟味し、おのおのの反応の優先的に硫化物界面に生ずる pH 領域を決定した。

この結果と、天然の鉱物、閃亜鉛鉱、方鉛鉱および銅藍のザンセートを捕収剤とした場合の浮遊性とを比較検討した。検討の結果、鉱物界面にザンセート金属が優先的に生成する pH 領域は鉱物がザンセートにより捕収される pH 領域に相当し、水酸化物が優先的に生成する pH 領域は鉱物が水酸イオンにより抑制される pH 領域に相当していることを明らかにした。また、鉱物について捕収および抑制作用の境界を示す浮遊限界条件はザンセート金属および水酸化物が生成する親和力の一致する点として求めた限界値と極めて良く一致することを明らかにした。

同様の考察を硫化鉱物に限らず、非硫化鉱物の浮選を対象とした CaCO_3 -オレイン酸ソーダ、 BaSO_4 -オレイン酸ソーダの系について行なった結果、硫化鉱物の場合と同様に捕収作用のあらわれる pH 領域はオレイン酸金属の生成する pH 領域に相当し、水酸イオンの抑制作用があらわれる pH 領域は水酸化物の生成する pH 領域に相当することを明らかにした。

以上の結果から，ザンセートあるいはオレイン酸ソーダの如き捕収剤はその捕収作用がそれらのイオンと鉱物を構成する金属原子との反応の親和性に基づき，水酸イオンによる抑制作用は同じ金属原子と水酸イオンの反応の親和性に基づいておこることを考察した。

参 考 文 献

- 1) K. L. Sutherland J. Phys. Chem. 63. p1717 (1959)
- 2) A. F. Taggart, G. R. M. del Giudice, O. A. Ziehl, Am Inst. Min & Met. Eng., 112, p348 (1934)
- 3) A. W. Last, M. A. Cook; J. Phys. Chem., 56, p637 (1952)
- 4) W. M. Latimer; *The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions*, 2nd ed. Prentice-Hall Inc. (1959)
- 5) A. M. Gaudin. *Flotation*, Mc Graw-Hill Book Co. New York, p201 (1957)
- 6) C. A. 52 (1958) 703-d
- 7) C. A. 52 (1958) 1851-g
- 8) I. Iwasaki, S. R. B. Cooke; J. Am. Chem. Soc., 80. p285 (1958)
- 9) 田村幹雄; 物理化学 (下), 至文堂 (昭和33年) p560
- 10) I. W. Wark. A. B. Cox; Am. Inst. Min. & Met. Eng., 112, p 271 (1934)
- 11) 4) と同じ
- 12) K. L. Sutherland. I. W. Wark; "Principles of Flotation," Melbourne, (1955) p174
- 13) C. du Rietz: *International Mineral Dressing*

Congress, Stockholm (1957) p.417

- 14) 向井 滋, 加納源太郎; 日本鉱業会誌, 第77卷, 871号(昭和36年12月) p1071 (1961)

第8章 結 論

本研究はまず界面反応の研究に種々の長所を有する水銀を使用し、水銀に対する浮送剤の反応機構を電気化学的に検討し、その結果から浮送剤の反応を考察し、ついで天然鉱物についても検討し、浮遊送鉱における捕収および抑制現象の機構を究明したものである。

次2章においては、水銀を使用し水銀—電解質溶液系における水銀の接触角に対する水銀の界面張力ならびに電荷の影響を検討しその結果から鉱物の浮遊性に対する固—液界面張力および固体表面の電荷の影響を考察した。

すなわち、電解質イオンの添加により水銀—溶液界面張力および電荷は顕著に変化するが、「ぬれ」（接触角）とは必ずしも相関的關係は認められず、電解質の種類により「ぬれ」に対する影響は著しく異なることを確かめた。この結果から、鉱物の浮遊性を支配する「ぬれ」に影響を与える因子としては吸着（あるいは反応）する電解質イオンの種類が重要で、固—液界面張力あるいは電荷は必ずしも親水性あるいは疎水性を支配する因子でないことを考察した。

次3章においては水銀—電解質溶液系および硫化鉱物—電解質溶液系についてそれぞれ水銀および硫化鉱物（黄鉄鉱および方鉛鉱）の電極電位を測定し、無機電解質の水銀ならびに鉱物に対する反応を検討し、かつこれら電解質の鉱物の浮遊性におよぼす影響を検討した。

すなわち、浮遊送鉱において抑制剤として使用されている Na_2S 、 KCN および NaOH は水銀および硫化鉱物の電極電位を著しく変化せしめると同時に接触角に対しても顕著な影響を与えることを確かめ、 NaCl あるいは KCl などの電解質は水銀ならびに硫化鉱物に対する作用の異なることを明らかにし、さらに抑制剤である Na_2S 、 KCN

およびNaOHなどの電解質は水銀ならびに硫化鉍物界面と電子の授受が行なわれる反応により結合し、抑制作用を示すことを考察した。

次々章においては水銀—ザンセート溶液系について、それぞれ水銀および硫化鉍物（黄鉄鉍および方鉛鉍）の電極電位を測定し、ザンセートの鉍物界面に対する反応を検討した。

その結果、ザンセートの濃度の増加と共に水銀あるいは硫化鉍物の電極電位は著しく変化し、ザンセートの水銀ならびに硫化鉍物界面に対する反応は電荷の授受の行なわれる反応であることを推察した。

ついで硫化鉍物の電極電位(E)とザンセート濃度(C)との関係は一般に $E = a + b \log C$ であらわされ、鉍物表面にザンセート金属が生成すると仮定して誘導した関係式と一致することを明らかにした。

さらに硫化鉍物によるザンセートの吸着量の測定を行ない、硫化鉍物に対するザンセートの反応を検討した結果、吸着量(Γ)とザンセート濃度(C)との間には *Freundlich* の関係 $\log \Gamma = \eta + \xi \log C$ が成立し、硫化鉍物の電極電位と吸着量との間には $E = \mu + g \log \Gamma$ の関係が得られた。この関係は、鉍物表面に酸化還元反応が起り、かつ反応に関与する吸着物質の吸着量と溶液中の平衡濃度との平衡関係に、*Freundlich*の吸着式が成立すると仮定して理論的に誘導した関係と一致し、ザンセートの硫化鉍物に対する反応は電子の授受が行なわれる酸化還元反応に基づくことを考察した。

次々章では水銀に対するザンセートの反応について、ザンセート水銀生成の化学変化を利用した半電池、 $\text{Hg} | \text{Hg}_2 \text{X}_2 | \text{X}^-$ を組立てて、ザンセート水銀生成の標準自由エネルギー変化、反応熱およびザンセート水銀の解離定数を求め、さらにザンセートの稀薄溶液におけるザンセートの水銀界面に対する反応を検討した。

その結果、ザンセート水銀生成反応における反応熱は極めて大であり、かつザンセート水銀は極めて難溶性であることを明らかにし、ザンセート溶液中に浸漬された水銀表面にはザンセート水銀の生成が容易になされることを推察した。

つぎに、水銀表面上にザンセート水銀を人工的に置かない半電池、 $\text{Hg}|\text{X}^-$ 、についてザンセート濃度を变化した場合の電極電位の変化を測定し、半電池、 $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{X}_2|\text{X}^-$ 、の電極電位と比較しザンセート溶液に接する水銀界面の反応について検討を行なった。

その結果、両半電池の電極電位は測定のザンセート濃度範囲においては完全に一致し、かつ電極電位とザンセート濃度との間には *Nernst* の関係が成立していることを確かめ、ザンセート水溶液に接した水銀表面にザンセート水銀が生成することを明らかにした。

第六章においてはザンセートイオンならびに水酸イオンが共存する溶液中における水銀ならびに硫化鉍物の電極電位および接觸角または浮遊率を測定し、鉍物の浮遊性に対する pH の影響がいかなる機構に基づいてあらわれるかを検討した。

実験結果より、ザンセートイオン、水酸イオンの共存する溶液中における水銀あるいは硫化鉍物の電極電位はザンセート濃度が稀薄な場合は低い pH 値から、ザンセート濃度が高い場合は高い pH 値から pH の変化による影響を受け、電極電位が pH の変化により影響を受ける pH 値で水銀ならびに硫化鉍物の浮遊性も顕著に変化することを確認し、鉍物の電極電位の変化と浮遊性との間に密接な相関性のあることを明らかにした。

ついで前章において検討したように、ザンセートおよび水酸イオンの水銀あるいは硫化鉍物に対する反応は電子の授受の伴う反応であると考えられることから、硫化鉍物の浮遊性に対する鉍液の pH による変化は硫化鉍物表面にザンセートイオンおよび水酸イオンのいずれかが優先的に反応する結果に基づくことを明らかにした。

さらにザンセートが反応するか、あるいは水酸イオンが反応するかの限界を示す臨界条件を電気化学的な検討より求めた結果は従来から認められている臨界浮遊条件と全く一致することを確認めた。

第七章においては鉍物界面に対する浮遊試薬の反応について熱力学的数値を基礎にして検討し、浮遊現象における捕収および抑制作用と鉍物界面との反応を吟味した。

すなわち、硫化物 CuS 、 PbS および ZnS を考え、これらの硫化物がザンセートイオンと反応する場合は鉱物構成金属原子とザンセートイオンとが反応し、界面にザンセート金属が生成すると仮定し、水酸イオンと反応する場合には金属の水酸化物が生成すると考え、それらの生成反応の自由エネルギーの変化を熱力学的数値を基礎にして pH の関数として算出した。その結果より、ザンセート金属が生成する反応および金属水酸化物の生成する反応のいずれが優先的に反応するかを平衡論的に吟味し、おのおのの反応が優先的に硫化物界面に生ずる pH 領域を決定した。

この結果と天然の鉱物、銅藍、方鉛鉱および閃亜鉛鉱のザンセートを捕収剤とした場合のザンセートによる捕収および水酸イオンによる抑制のあらわれる pH 領域とを比較した結果、ザンセート金属あるいは水酸化物が優先的に反応する pH 領域はそれぞれザンセートによる捕収あるいは水酸イオンによる抑制があらわれる pH 領域に相当し、かつそれぞれの反応が起る pH 領域の境界は鉱物の浮遊限界条件と一致することを明らかにした。

同様の考察を非硫化鉱物の浮遊選鉱についても検討した。すなわち CaCO_3 - オレイン酸ソーダ、 BaSO_4 - オレイン酸ソーダの系についても、熱力学的数値を用い平衡論的に決定されたオレイン酸金属あるいは水酸化物が優先的に反応する pH 領域はそれぞれ CaCO_3 および BaSO_4 についてオレイン酸ソーダによる捕収あるいは水酸イオンによる抑制があらわれる pH 領域と一致することを確認した。

以上の結果からザンセートあるいはオレイン酸ソーダのごとき捕収剤の捕収作用および水酸イオンの抑制作用はこれらの浮遊剤と鉱物構成の金属原子との親和性に基づいておこり、この親和性の程度により鉱物構成の金属原子と捕収剤イオンあるいは水酸イオンのいずれかの反応が優先的におこる結果、浮遊選鉱における捕収および抑制現象があらわれることを考察した。

謝

辞

本研究にあたり終始御指導と御鞭達を賜わりました京都大学教授向井 滋先生には深く感謝致します。また福井大学助教授加納源太郎先生、京都大学助教授渡辺信淳先生には種々御教示を賜わり、折にふれ京都大学鉦山学教室の諸先生方からは激励の御言葉を賜わりました。さらに向井研究室の方々からは種々御援助を受けました。ここに深く感謝の意を表する次第であります。

